



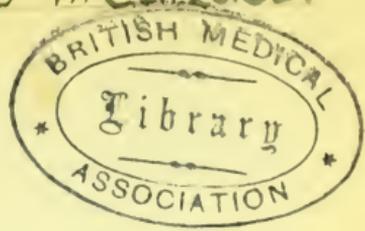


22102073634

Med  
K1542

142 B

PRESENTED TO THE LIBRARY  
BY: Dr. James A. Samuel.





Digitized by the Internet Archive  
in 2016

<https://archive.org/details/b28118224>

CHEMIE



DER

KOHLNSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE

VON

**DR. V. V. RICHTER,**

A. O. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT Breslau.

**Dr. JAMES A. SAMUEL.**

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.



B O N N

VERLAG VON MAX COHEN & SOHN (FR. COHEN)

1882.

19 288 820

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Verfasser  
und Verleger vor.

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	welMOMec
Call	
No.	20



## Vorwort

zur dritten Auflage.

---

Die überaus günstige Aufnahme, welche das Buch trotz mancher Mängel gefunden und schon zwei Jahre nach dem Erscheinen der zweiten vollen Auflage der Verlagshandlung eine neue erwünscht machte, liess es dem Verfasser als eine Pflicht der Erkenntlichkeit erscheinen, noch einmal das Buch einer Bearbeitung zu unterziehen, um es dem rapiden Fortschreiten der Wissenschaft entsprechend auch ferner brauchbar zu machen. Wie früher so wurde auch diesmal eine möglichst vollständige, wenn auch gedrängte Uebersicht über das ganze Gebiet der organischen Chemie erstrebt, wobei indessen in Rücksicht auf den Raum eine grössere Beschränkung im Detail immer mehr geboten war. Dagegen ward den allgemeinen Beziehungen und Gesetzmässigkeiten eine weitere Ausführung zu Theil und haben fast alle theoretischen Verallgemeinerungen Aufnahme gefunden. Zugleich wurde das factische Detail, welches früher, soweit keine Gesetzmässigkeiten vorlagen, für weniger wesentlich erachtet worden, einer völligen Revision unterzogen, so dass auch in dieser Beziehung das Buch, innerhalb seines engen Rahmens, rigoröseren Anforderungen entsprechen dürfte.

Die Gesamteinrichtung des Buches ist auf Wunsch massgebender Kreise unverändert geblieben. Nach wie vor bietet der mit gewöhnlicher Schrift gedruckte Text dem Studirenden ein möglichst kurzes und übersichtliches Lehrbuch dar. Ein solcher skelettartiger Abriss ist jedoch für ein einigermaßen ernsteres Studium nicht genügend und pflegt sogar das Interesse des Anfängers in Kurzem abzustumpfen. Es erscheint vielmehr geboten, wie das in dem mit kleiner Schrift gedruckten Theile angestrebt, demselben stets eine eingehendere Kenntnissnahme der verwickelten Verhältnisse zu ermöglichen, da erst eine detaillirtere Ausführung die

fesselnde Gestaltung des zwar weitläufigen aber schön gefügten Gebäudes der heutigen organischen Chemie zu Tage treten lässt. Freilich würde zur völligen Erreichung dieser Ziele ein mehrfach vergrößertes Volum nothwendig sein, wenn überhaupt ein chemisches Lehrbuch den mündlichen sachkundigen Unterricht zu ersetzen im Stande wäre.

Eine besondere Berücksichtigung haben ferner die praktischen Bedürfnisse des Laboratoriums gefunden und sind bei den allgemeinen Reactionen, bei der Darstellungsweise der wichtigsten Substanzen, wie auch bei den theoretischen Verallgemeinerungen vielfach die wesentlichsten Citate angeführt worden. Von der Aufnahme der thermochemischen Verhältnisse, welche gegenwärtig auch bei den Kohlenstoffverbindungen nicht mehr vernachlässigt werden können, wurde in Rücksicht auf den Raum noch Abstand genommen. Bei der Correctur der Druckbogen bin ich Herrn Dr. E. Schulze in Bonn für seine sachkundige Beihilfe verbunden.

Möge das Buch auch im neuen Gewande sich seinen alten Freundeskreis bewahren.

Breslau, im Juni 1882.

V. v. Richter.



## Inhalts-Verzeichniss.

### Einleitung.

Begriff der organischen Chemie 1. Organische Elementaranalyse 3.  
Bestimmung des Stickstoffs 7. Ermittlung der chemischen  
Molecularformel 13. Bestimmung der Dampfdichte 16.  
Chemische Structur der Kohlenstoffverbindungen 20. Radicale  
und Formeln 30. Frühere Theorien über die Constitution  
der Kohlenstoffverbindungen 33.  
Physikalische Eigenschaften 36. Specifische Gewichte 37. Schmelz-  
und Siedetemperaturen 40. Optische Eigenschaften 42.

### Specieller Theil.

#### I. Klasse. Fettkörper oder Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe 49.  
Grenzkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  51. Petroleum 59. Paraffin 60.  
Aethylenkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  60. Acetylenreihe 69.  
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 73.  
Verbindungen  $C_nH_{2n+1}X$  76. Verbindungen  $C_nH_{2n-1}X$  80. Allyl-  
jodid 83.  
Verbindungen  $C_nH_{2n}X_2$  83. Chloroform 87. Glyceryltribromid 89.  
Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe 90. Nitroaethane 92. Nitrol-  
säuren 95. Pseudonitrole 96. Nitroform 97.

Alkohole, Säuren und deren Derivate 98.

#### Einwerthige Verbindungen.

Einwerthige Alkohole 102.  
Structur der einwerthigen Alkohole 102. Allgemeine Bildungs-  
weisen 104. Eigenschaften und Umwandlungen 109.  
Grenzalkohole 110. Methylalkohol 110. Aethylalkohol 112.  
Propylalkohole 114. Butylalkohole 115. Amylalkohole 117.  
Aethyl 121.  
Ungesättigte Alkohole 122. Allylalkohol 122. Propargyl-  
alkohol 124.  
Aether, einfache und gemischte 124. Aethylaether 127.  
Mercaptane und Thioaether 129. Sulfinsäuren 133. Alkyl-  
sulfine 134. Selen- und Tellurverbindungen 135.

- Ester der Mineralsäuren 136. Ester der Salpetersäure 138.  
 Ester der Schwefelsäure 139. Ester der schwefligen Säure 141.  
 Sulfosäuren 143. Ester der Borsäure 145. Ester der Phosphorsäuren 146. Phosphosäuren und Phosphinsäuren 147.  
 Ester der Arsensäuren 147. Ester der Kieselsäuren 147.
- Amine 148.  
 Primäre 152, secundäre 153. Nitrosoamine 154. Ammoniumbasen 155.
- Hydrazine 156.
- Phosphine oder Phosphorbasen 157.
- Arsine 161. Kakodylverbindungen 163.  
 Antimonverbindungen 166. Borverbindungen 167. Siliciumverbindungen 168.
- Metallorganische Verbindungen 169.  
 Verbindungen der Alkalimetalle 171. Zinkverbindungen 172.  
 Quecksilberverbindungen 174. Aluminiumverbindungen 176.  
 Zinnverbindungen 176. Bleiverbindungen 179. Wismuthverbindungen 179.
- Aldehyde und Ketone 180.  
 Aldehyde 182. Aldehyde der Grenzreihe: Methylaldehyd 186.  
 Aethylaldehyd 186. Condensation der Aldehyde 188. Chloral 189.  
 Thioaldehyde 191. Amylaldehyde 193.  
 Ungesättigte Aldehyde. Allylaldehyd 193. Crotonaldehyd 193.  
 Ketone 194. Aceton 197. Condensation des Acetons 199.  
 Phoron 199. Acetonbasen 200. Höhere Ketone 201.
- Einbasische Säuren 202.  
 Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  207. Ameisensäure 208. Essigsäure 211.  
 Substituirte Essigsäuren 214. Propionsäure 216. Buttersäuren 219.  
 Valeriansäuren 221. Hexylsäuren 223. Heptylsäuren 224.  
 Höhere Fettsäuren 224. Seifen 225. Stearinsäure 227.  
 Ungesättigte Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  228. Acrylsäure 231. Crotonsäuren 232.  
 Angelicasäure 234. Oelsäure 235. Leinölsäure 237. Fette Oele 238.  
 Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$  Propiolsäure 239.
- Haloidanhydride der Säuren 240. Acetylchlorid 241.  
 Säureanhydride 243. Thiosäuren und Thioanhydride 245.  
 Ester der Fettsäuren 246. Wallrath, Bienenwachs 251.  
 Säureamide 252. Amidchloride 254. Thioamide 255.
- Ketonalkohole. Acetylcarbinol 259.
- Ketonsäuren.  $\alpha$ -Ketonsäuren 260. Brenztraubensäure 261.  
 $\beta$ -Ketonsäuren 262. Acetylessigsäureester 263.  
 $\gamma$ -Ketonsäuren 271. Lävulinsäure 271.

## Cyanverbindungen 273.

- Dicyan 275. Cyanwasserstoff 276. Halogenverbindungen des Cyans 278. Metallverbindungen 279. Nitroprussidverbindungen 282.
- Cyansäuren 283. Cyanursäuren 284. Cyansäureester oder Cyanätholine 286. Isocyansäureester 287. Cyanursäure- und Isocyanursäureester 289. Thiocyansäuren 289. Thiocyansäureester 291. Isothiocyansäureester 292. Allylsenfö 293.
- Cyanide der Alkoholradicale. Nitrile 294. Acetonitril 296. Knallquecksilber 298. Fulminursäure 299.
- Isocyanide oder Carbylamine 300.
- Amidderivate des Cyans 301. Amidine 304. Guanidine 305. Guanamine 306.

## Zweiwertthige Verbindungen 306.

- Zweiwertthige Alkohole oder Glycole 307.
- Methylenderivate 312. Aethylenglycol 312. Aethylenoxyd 314. Glycolylaldehyd 315. Aethylidenderivate 316. Propylenglycole 317. Butylenglycole 318. Aldol 319. Pinakon 320.
- Amine der zweiwertthigen Radicale 321. Oxyäthylenbasen 323. Cholin 323. Betaïn 324.
- Sulfosäuren der zweiwertthigen Radicale 325. Isäthionsäure 326. Taurin 327. Sulfosäuren des Aethylidens 328.
- Zweiwertthige einbasische Säuren 329.
- $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxysäuren 333. Anhydride der Oxysäuren 335. Lactone 337.
- Oxyfettsäuren  $C_nH_{2n}O_3$  337. Glycolsäure 339. Glyoxal 341. Glyoxylsäure 342.
- Milchsäuren 343. Chloralide 347. Oxybuttersäuren 349. Oxyvaleriansäuren 351.
- Amide der zweiwertthigen Säuren 353. Amidosäuren 354. Glycocoll 357. Alanin 360. Leucin 360.
- Kohlensäure und deren Derivate 361. Kohlensäureester 362. Trithiokohlensäure 365. Dithiokohlensäuren 366. Xanthogensäuren 367. Monothiokohlensäuren 368. Amidderivate 368. Urethane 369. Dithiourethane 371. Thiocarbaminsäureester, Sulfurethane 372.
- Harnstoff 373. Zusammengesetzte Harnstoffe 375. Ureide 378. Hydantoïn 378. Allophausäure 380.
- Thioharnstoff 381. Isothioharnstoffe, Sulphydantoïne 383. Guanidinderivate 384. Kreatin 385.

Zweibasische Säuren 387. Anhydride 389.  
 Oxalsäure 392. Amide der Oxalsäure 395. Malonsäure 397.  
 Mesoxalsäure 398. Bernsteinsäuren 400. Brenzweinsäuren  
 406. Adipinsäure 409. Korksäure 410.  
 Ungesättigte zweibasische Säuren 411. Fumar- und Malein-  
 säure 412. Itaconsäure 417.  
 Acetylendicarbonsäure 418.  
 Carbamide der zweibasischen Säuren 418. Parabansäure 418. Bar-  
 bitursäure 421. Alloxan 423. Harnsäure 426. Guanin 428.  
 Thein 430.

### Dreiwertige Verbindungen.

Dreiwertige Alkohole 432.  
 Formylester, Orthoessigsäureester 433.  
 Glycerin 434. Haloëdester des Glycerins 436. Glycidverbin-  
 dungen 438. Alkoholaether des Glycerins 440. Säureester  
 des Glycerins 441. Fette und fette Oele 442.  
 Dreiwertige einbasische Säuren. Glycerinsäure 444.  
 Zweibasische Monooxysäuren. Tartronsäure 446. Aepfel-  
 säure 446. Amide der Aepfelsäure 448. Asparagin 449.  
 Oxypyroweinsäuren 450. Terebinsäure 451.  
 Dreibasische Säuren. Formyltricarbonsäure 452. Tricarb-  
 allylsäure 453. Aconitsäure 453. Chelidonsäure 454.

### Vierwertige Verbindungen.

Vierwertige Alkohole 455. Erythrit 455.  
 Einbasische Säuren. Erythritsäure 456.  
 Zweibasische Säuren. Weinsäuren 456. Traubensäure 459.  
 Dreibasische Säuren. Carboxytartronsäure 461. Citronen-  
 säure 461.  
 Vierbasische Säuren. Acetylentetracarbonsäure 463.

### Fünfwertige Verbindungen.

Quercit 463. Aposorbinsäure 464. Desoxalsäure 464.

### Sechswerthige Verbindungen.

Mannit 465. Dulcit 466. Mannitsäure 467. Saccharin 467.  
 Zuckersäure 467. Schleimsäure 468.

Kohlenhydrate 469. Glycosen 474. Rohrzucker 479. Milchzucker 480. Maltose 481. Stärke 482. Gummiarten 484. Cellulose 485. Pyroxylin 486.

---

### Gruppe des Furfurans und Pyrrols.

Furfurangruppe 487. Furfurol 488. Brenzschleimsäure 489. Mucobromsäure 490.  
 Pyrrolgruppe. Pyrrol 491. Alkylierte Pyrrole 492. Pyrrolcarbonsäuren 493.

---

## II. Klasse. Benzolderivate.

Isomerie der Benzolderivate 498. Bildung derselben 504. Additionsproducte 505.

Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  506.

Benzol 509. Toluol 509. Xylole 510. Mesitylen 512. Cumol 513. Durol 514. Cymole 514. Hexamethylbenzol 516.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 516.

Chlorbenzole 518. Chlortoluole 521. Benzylchlorid 521.

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe 523.

Nitrobenzol 524. Nitrochlorbenzole 525. Nitrotoluole 527.

Nitrosoderivate 528.

Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe 528.

Anilin 532. Substituirte Aniline 534. Nitroaniline 536.

Alkoholanylide 537. Diphenylamin 540. Säureanylide 541. Acetanilid 542. Phenylharnstoffe 544. Phenylurethane 545. Phenylsenföle 546. Phenylthiourethane 547. Phenylthioharnstoffe 548. Phenylisothioharnstoffe 549. Phenylthiohydantoine 550.

Phenylguanidine 551. Phenylamidine 552.

Phenylphosphine 552. Quecksilberphenyl 553.

Toluidine 554. Xylidine 555. Mesidin 555.

Diamidverbindungen 555. Condensationsproducte 556.

Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe 557.

Azoderivate der Kohlenwasserstoffe 566. Amidoazokörper 567.

Azofarbstoffe 572.

Hydrazinverbindungen 572.

Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe 574.

Benzolsulfosäuren 577. Nitrobenzolsulfosäuren 579. Amido-  
 benzolsulfosäuren 579. Toluolsulfosäuren 580.

Phenole 581.

- Einwerthige Phenole 585. Phenol 585. Chlorphenole 588.  
Nitrosophenol 589. Nitrophenole 591. Pikrinsäure 592. Amido-  
phenole 594. Phenolsulfosäuren 596.  
Kresole 597. Xylenole 599. Thymol 600.
- Zweiwerthige Phenole 600. Pyrocatechin 602. Resorcin 603.  
Hydrochinon 604. Chinon 605. Chloranil 606.  
Orcin 607. Lackmus 608.
- Dreiwertthige Phenole 610. Pyrogallussäure 610. Phenose 612.  
Alkohole 612.  
Benzylalkohol 613. Tolyalkohol 614.  
Zweiwerthige Alkohole 615. Ketonalkohole, Benzoylcarbinol  
616. Phenolalkohole, Saligenin 616.
- Aldehyde 618. Benzaldehyd 619. Cuminaldehyd 621. Phenol-  
aldehyde, Salicylaldehyd 622. Anisaldehyd 623. Protocatechu-  
aldehyd 624. Vanillin 624. Piperonal 625.
- Ketone 625. Acetophenon 626.  
Nitrile 627. Benzonitril 629. Benzylcyanid 629.
- Säuren 629.  
Einbasische Säuren 633.  
Benzoësäure 633. Hippursäure 636. Halogenbenzoësäuren 637.  
Nitrobenzoësäuren 638. Amidobenzoësäuren 639. Anthranil-  
säure 640. Chrysanissäure 641. Azobenzoësäuren 641. Di-  
azobenzoësäuren 642.  
Toluylsäuren 643. Mesitylensäure 645. Hydrozimmtsäure 646.  
Cuminsäure 648.
- Ketonsäuren 649. Benzoylcarbonsäure 649.  
Monooxysäuren 650. Salicylsäure 650. Oxybenzoësäure 653. Para-  
oxybenzoësäure 653. Anissäure 654.  
Kresotinsäuren 654. Phtalid 655. Mandelsäure 655. Phenyl-  
milchsäuren 657. Tyrosin 658.
- Dioxysäuren 659. Protocatechusäure 660.  
Trioxysäuren 664. Gallussäure 664. Gerbsäuren 666. Chinasäure 668.
- Zweibasische Säuren 669.  
Phtalsäure 669. Isophtalsäure 670. Terephtalsäure 671. Uvitin-  
säure 671.  
Oxydicarbonsäuren 672. Meconin 673.
- Dreibasische Säuren 673. Trimellithsäure 674.  
Vierbasische Säuren 674. Pyromellithsäure 674.  
Sechsbasische Säure 675. Mellithsäure 675.
- Ungesättigte Benzolderivate 676.
- Styrol 677. Phenylacetylen 678. Zimmtalkohol 679. Zimmtsäure  
681. Atropasäure 683. Phenylpropiolsäure 684.  
Cumarsäure 685. Cumarin 686. Eugenol 689. Piperinsäure 690.

## Indolgruppe.

Indol 691. Oxindol 692. Indoxyl 693. Isatin 694. Indigoblau 695. Indigocarmin 698.

Derivate mit mehreren Benzolkernen 698.

1) *Mit direct verbundenen Benzolkernen. Diphenylgruppe.*

Diphenyl 699. Benzidin 700. Carbazol 700. Coerulignon 702. Diphensäure 703. Diphenylenderivate 704. Fluoren 705. Ditolyl, Diphenylbenzol, Triphenylbenzol 706.

2) *Mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen.*

Diphenylmethanderivate 707. Diphenylmethan 711. Benzophenon 712. Diphenylaethane 713. Diphenylelessigsäure 713. Benzilsäure 713. Phenyltolylmethane 714. Benzoylbenzoësäuren 715. Triphenylmethanderivate 716. Triphenylmethan 716. Diphenyltolylmethane 718. Amidoderivate: Malachitgrün 719. Rosaniline 724. Alkylirte Rosaniline 726. Phenolderivate: Aurin 729. Rosolsäure 730. Carboxylderivate 731. Phtalophenon 732. Phtaleïne 733. Phtaline 734. Fluoresceïn 735. Coeruleïn 736.

3) *Mit durch 2 C-Atome verbundenen Benzolkernen.*

Dibenzylgruppe 736. Dibenzyl 736, Stilben 737. Hydrobenzoïne 738. Benzoïn 739. Pinakone und Pinakoline 740. Carboxylderivate 741. Vulpinsäure 742. Tetraphenylaethan, Tetraphenylaethylen 742.

## Anthracengruppe 743.

Anthracen 745. Oxyanthracene 746. Phtalidine und Phtalideïne 747. Anthrachinon 747. Oxyanthrachinone 749. Dioxyanthrachinone 750. Alizarin 751. Chrysazin 754. Trioxyanthrachinone, Purpurin 755. Alkylirte Anthracene 756. Methylantracene 757. Chrysophansäure 757. Emodin 757. Anthracencarbonsäuren 758.

4) *Mit condensirten Benzolkernen.*

Naphtalin 759. Homologe Naphtaline 761. Acenaphten 762. Amidonaphtaline 764. Naphtalinroth 765. Naphtole 766. Naphtochinone 768. Naphtalizarin 769. Naphtoësäuren 770. Phenanthren 770. Phenanthrenchinon 772. Fluoranthren 773. Pyren 774. Chrysen 774. Reten 775. Picen 775.

## Gruppe des Pyridins und Chinolins.

- 1) Pyridingruppe 777. Pyridin 778. Methylpyridine 779. Collidine 780. Pyridinmonocarbonsäuren 781. Pyridintricarbonsäuren 782. Picolincarbonsäuren 783.
- 2) Chinolingruppe 784. Chinolin 785. Cinchoninsäure 787. Lepidin 788.  
Acridin, Naphtochinolin, Anthrachinolin 789.

## Alkaloïde 790.

Piperidin 791. Coniin 792. Nicotin 793.  
Opiumbasen 794. Morphin 795. Narcotin 796.  
Chinabasen 797. Chinin 797. Cinchonin 798.  
Strychnosbasen. Strychnin 800. Brucin 800.  
Veratrin. Atropin 801. Berberin 802. Sinapin 804.

## Terpene.

Terpentinöl 805. Camphen, Tereben 808. Citren 809.  
Aetherische Oele 809.

## Campher.

Japancampher 811. Borneocampher 812. Menthacampher 813.  
Camphersäure 814.

## Harze.

Colophonium 816. Bernstein 817. Gummiharze 818. Kautschuk 818.

## Glycoside.

Aesculin 819. Arbutin 820. Quercetrin 821. Myronsäure 822.

## Bitterstoffe und Farbstoffe.

Aloïn 822. Santonin 823. Curcumin 824. Haematoxylin 825.  
Carminsäure 825. Chlorophyll 826.

Pectinstoffe 826. Gallenstoffe 827. Cholesterin 829. Leimstoffe 830. Glutin 831. Chondrin 831.

## Albuminate.

Albumin 835. Fibrin 836. Caseïn 837. Haematoglobulin 838.  
Gehirnsubstanzen 839. Lecithin 839.

---

## Einleitung.

---

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen wurde früher organische Chemie genannt. Diese Bezeichnung stammt aus den Zeiten Lavoisiers (1743—1794), welcher die grundlegenden Begriffe über die Natur der chemischen Elemente und Verbindungen aufstellte und zuerst auch die wahre Zusammensetzung der im Pflanzen- und Thierorganismus vorkommenden, sog. organischen Substanzen erkannte. Er hatte gefunden, dass bei ihrer Verbrennung stets Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden, und zeigte, dass dieselben meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, denen sich zuweilen, namentlich in den Thier-substanzen, noch der Stickstoff beigesellt. Ferner sprach Lavoisier die Ansicht aus, dass in den organischen Substanzen besonders zusammengesetzte Atomgruppen oder Radicale anzunehmen seien, während er die mineralischen Substanzen als directe Verbindungen der einzelnen Elemente auffasste.

Es war somit nachgewiesen, dass die dem Pflanzen- und Thierreich eigenthümlichen Substanzen eine andere Zusammensetzung besitzen, als die Mineralstoffe. Da es nun lange Zeit nicht gelingen wollte, erstere aus den Elementen synthetisch darzustellen, so glaubte man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den organischen und den anorganischen Substanzen bestehe und unterschied die Chemie der ersteren als organische Chemie streng von der anorganischen. Es stellte sich die Ansicht fest, dass die chemischen Elemente in den belebten Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien, als in der sog. leblosen Natur, dass die organischen Substanzen nur in den Organismen unter dem Einfluss einer besonderen „Lebenskraft“ gebildet würden, und dass es nicht möglich wäre, dieselben künstlich darzustellen.

Eine Thatsache genügte, um diese auf negativen Ergebnissen beruhenden Beschränkungen als unbegründet zu erweisen. Im Jahre 1828 wurde durch Wöhler der Harnstoff

als erste organische Substanz künstlich dargestellt. Durch diese Synthese, welcher sich bald einige andere anschlossen, war die Annahme einer besonderen Kraft bei der Bildung der organischen Substanzen principiell widerlegt. Dennoch hielt man noch in den vierziger Jahren mit Gerhardt an der Ansicht fest, dass die chemischen Kräfte nur zerstörend wirken, und definirte mit Berzelius die organischen Substanzen als solche, welche durch die Lebenskraft gebildet werden. Zahlreiche weitere Synthesen zeigten jedoch bald, dass solche Anschauungen nicht länger haltbar waren. Alle anderen Versuche, die organischen Substanzen von den anorganischen abzugrenzen — Chemie der einfachen und der zusammengesetzten Radicale —, erwiesen sich als erfolglos. Wir wissen jetzt, dass dieselben sich nicht wesentlich von einander unterscheiden, dass die Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen nur auf der Natur ihres wesentlichen Bestandtheiles, des Kohlenstoffs, beruhen, und dass alle den Pflanzen und Thieren eigenthümlichen Substanzen künstlich aus den Elementen dargestellt werden können.

Die organische Chemie ist daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Ihre Ausscheidung als besondere Disciplin aus der allgemeinen Chemie ist nur aus practischen Rücksichten geboten; sie ist veranlasst durch die überaus grosse Zahl der Kohlenstoffverbindungen und die hohe Durchbildung der sie umfassenden Lehren.

Es sei hierbei der Unterschied hervorgehoben zwischen den Begriffen organisch und organisirt. Verschiedene Kohlenstoffverbindungen haben die Fähigkeit, in den lebenden Organismen eine organisirte Structur anzunehmen, zu Zellen zusammenzutreten. Die Ursachen und Bedingungen dieser Organisirung sind uns bis jetzt nicht bekannt, ebensowenig wie die Ursachen des Zusammentritts der Molecüle zu Kry stallen oder der Atome zu Molecülen.

Ferner sei bemerkt, dass die organische Chemie sich nicht mit der Erforschung der chemischen Vorgänge im Pflanzen- und Thierorganismus befasst; es ist das die Aufgabe der physiologischen Chemie.

---

## Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen.

## Organische Elementaranalyse.

Die meisten der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Kohlenstoffverbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten auch Stickstoff; man hat daher diese Elemente auch als organogene bezeichnet. Einige natürliche Substanzen enthalten auch Schwefel und Phosphor. Künstlich lassen sich dagegen fast alle Elemente, Metalloide und Metalle, als Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen, in directe Bindung mit Kohlenstoff, einführen. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist überaus gross, die der möglichen fast unbegrenzt. Es ist daher ein allgemeines Verfahren, die einzelnen Verbindungen aus einem Gemenge abzuscheiden, wie ein solches in der Mineralchemie zur Trennung der Basen und Säuren besteht, nicht gut möglich. Es existiren nur specielle Methoden zur Trennung gewisser Gemenge, die in Pflanzen- und Thierkörpern vorkommen. Die Aufgabe der organischen Elementaranalyse besteht nur darin, in einer Kohlenstoffverbindung, nachdem sie rein dargestellt und durch constante Eigenschaften als Individuum charakterisirt ist, die in ihr enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festzustellen. Sie beschränkt sich daher meist auf die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Zur directen Bestimmung des Sauerstoffs existiren keine practisch anwendbaren einfachen Methoden; man berechnet seine Menge gewöhnlich aus dem Deficit, nachdem alle anderen Bestandtheile gefunden sind.

## Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz lässt sich meistens daran erkennen, dass dieselbe beim Glühen unter Luftabschluss verkohlt. Ganz allgemein findet man ihn, wie auch den Gehalt an Wasserstoff, durch eine Verbrennung. Man mengt die Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt; der Kohlenstoff verbrennt dann zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser. Zur quantitativen Bestimmung fängt man

beide Produkte getrennt in besonderen Apparaten auf und bestimmt deren Gewichtszunahme. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets gleichzeitig in einer Operation bestimmt. Die Details der quantitativen Elementaranalyse sind in den Lehrbüchern der analytischen Chemie ausführlich beschrieben; es seien daher hier nur die Grundzüge der angewandten Methoden dargelegt.

Die Verbrennung geschieht meistens mittelst Kupferoxyd in einer 50—60 cm langen, schwerschmelzbaren Glasröhre, die an einem Ende in eine Spitze ausgezogen ist (Fig. 1).



Fig. 1.

Man bringt in die Röhre zuerst etwas trockenens, frisch geglühtes körniges Kupferoxyd (von a bis b), dann das Gemenge der festen Substanz (etwa 0,2—0,3 Gr.) mit pulverigem Kupferoxyd (b bis c) und füllt weiter die Röhre mit körnigem Kupferoxyd an (bis d), auf welches man einen Asbestpfropfen setzt. Ist die zu analysirende Substanz flüssig, so wägt man sie in einem zu einer Spitze ausgezogenen Glaskügelchen ab und bringt dieses in die Verbrennungsröhre. Nach der Beschickung fügt man in das vordere Ende des Verbrennungsrohrs mittelst eines gut schliessenden Korkes ein gerades oder gebogenes Chlorcalciumrohr (Fig 2). Dasselbe ist mit trockenem, gekörnten Chlorcalcium gefüllt, welches die in der Verbrennungsröhre gebildeten Wasserdämpfe absorbiert, während das Kohlendioxyd unverändert hindurchgeht. An das Chlorcalciumrohr

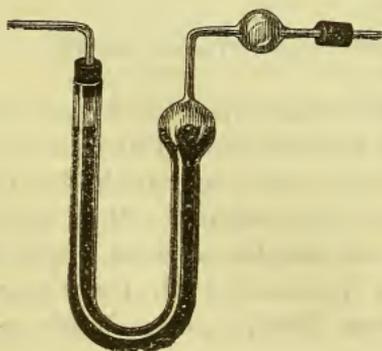


Fig. 2.

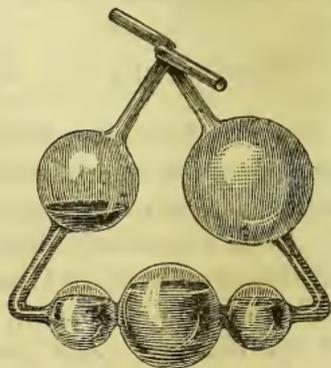


Fig. 3.

fügt man weiter, mittelst einer Kautschukröhre, einen Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 3), der Kalilauge (vom sp. Gew. 1,27) enthält; zweckmässiger wendet man den Kaliapparat von Geissler an. In diesem wird das bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxyd absorhirt. An den Kaliapparat fügt man dann noch eine kleine Röhre, welche mit Kalistücken gefüllt ist; dieselbe dient dazu, um die geringe Menge Wasserdampf, welche aus dem Kaliapparat entweichen könnte, zurückzuhalten. Vor der Verbrennung wägt man das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat (nebst Kaliröhre) getrennt,

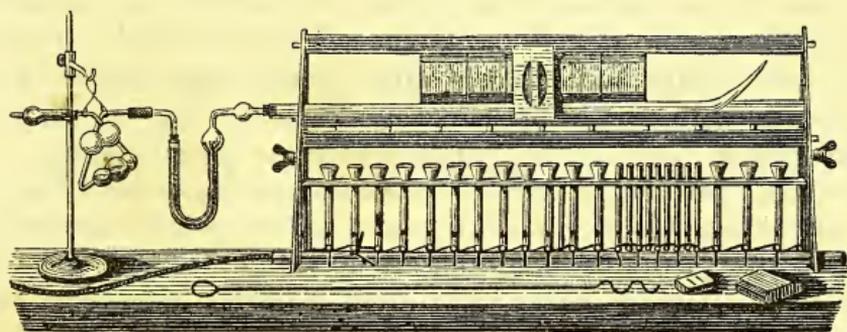


Fig. 4.

stellt die Verbindung her und bringt das Verbrennungsrohr in den Verbrennungsofen. Das ganze Arrangement der Apparate ist in Fig. 4 verdeutlicht.

Man erhitzt nun zuerst den vorderen und den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, welche nur reines Kupferoxyd enthalten; sodann erhitzt man allmählich und theilweise den mittleren Theil, welcher das Substanzgemenge enthält. Die Erhitzung muss in der Weise regulirt werden, dass die entwickelte Kohlensäure in einzelnen Blasen in den Kaliapparat eintritt. Sobald dieses nicht mehr geschieht, ist die Verbrennung beendigt. Man löscht dann die Flammen aus, verbindet das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines kurzen Kautschukrohrs mit einem Trockenapparat, bricht die Spitze innerhalb des Kautschukrohrs ab und aspirirt dann Luft, um alle Wasserdämpfe und Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohr in die Absorptionsapparate überzuführen (die aspirirte Luft wird in dem vorgelegten Trockenapparate von Feuchtigkeit und Kohlensäure gereinigt). Bei sehr schwer

verbrennbaren Substanzen empfiehlt es sich, zuletzt durch die Verbrennungsröhre einen Sauerstoffstrom durchzuleiten, um allen Kohlenstoff zu verbrennen. Nachdem die Verbrennungsröhre erkaltet, nimmt man die Apparate auseinander und wägt getrennt die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat. Die Zunahme des Gewichtes der Chlorcalciumröhre bezeichnet die Menge des gebildeten Wassers, diejenige des Kaliapparates die Menge des Kohlendioxydes; hieraus lässt sich dann leicht die Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnen.

Anstatt die Substanz mit dem Kupferoxyd zu mengen, empfiehlt es sich, dieselbe in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in eine beiderseitig offene (nicht ausgezogene) Verbrennungsröhre einzuführen und die Verbrennung von Anfang an in einem Luft- oder Sauerstoffstrome vorzunehmen — Verfahren von Glaser. Das Verbrennungsrohr (Fig. 2) enthält eine Schicht von körnigem Kupferoxyd, die zwischen zwei Asbestpfropfen eingeschlossen ist (d bis e); dieselbe wird im Luftstrom ausgeglüht und erkalten gelassen. Das vordere Ende des Rohrs (f) wird dann mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat verbunden, das Platinschiffchen mit der Substanz (c) durch das andere Ende eingeschoben und letzteres mit dem Sauerstoffgasometer oder dem Reinigungsapparat verbunden. Alsdann erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen und führt die Verbrennung in einem langsamen Luft- und Sauerstoffstrom aus. Um eine mögliche Rückwärtsdiffusion der Verbrennungsgase zu verhindern,



Fig. 5.

bringt man in die Röhre nach dem Schiffchen einen Pfropfen (b) von Asbest oder Kupfer, oder schaltet zwischen die Verbrennungsröhre und den Reinigungsapparat einen Quecksilberverschluss ein. Nach vollendeter Verbrennung kann sofort eine zweite Analyse vorgenommen werden.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren, die Substanz im Schiffchen in einer beiderseits offenen Röhre zu verbrennen, kann man anstatt des Kupferoxydes auch Platinschwarz (mit Asbest gemengt)

anwenden — Verfahren von Kupfer. Es genügt dann ein weit kürzerer und einfacher construirter Verbrennungsofen, und eignet sich das Verfahren namentlich zur Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen (Zeits. f. anal. Chem. 1878, B. 17, 1).

Wenn die Substanz Stickstoff enthält, so bilden sich bei der Verbrennung zuweilen Stickstoffoxyde, die im Chlorcalciumrohr und im Kaliapparate absorbiert werden. Zur Zerstörung derselben bringt man in den vorderen Theil der etwas längeren Verbrennungsröhre eine Schicht von metallischem Kupfer, in Form von Drehspähnen oder einer Drahtnetzrolle, welche zuvor im Wasserstoffstrom ausgeglüht worden. Das so reducirte Kupfer enthält aber meist Wasserstoff, durch dessen Verbrennung Wasser gebildet wird, und muss vor der Anwendung auf  $200^{\circ}$  erhitzt werden (Ber. chem. Ges. II, 306). Meistens indessen, wenn die Substanz im Schiffchen verbrannt wird, ist die Vorlegung einer Kupferschicht unnöthig und genügt es einen Theil der Kupferoxydschicht während der Verbrennung zur starken Rothgluth zu erhitzen; bei Nitroverbindungen mengt man die Substanz im Schiffchen mit feinem Kupferpulver (Ann. Chem. Pharm. 195, 299).

Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so entstehen Halogenverbindungen des Kupfers ( $\text{CuX}_2$ ), die etwas flüchtig sind und in das Chlorcalciumrohr übergehen können. Um das zu verhindern, bringt man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre ein spiralförmig zusammengerolltes dünnes Kupfer- oder besser Silberblech. Enthält die Substanz Schwefel, so entsteht beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd, das durch eine vorgelegte Schicht von Bleisuperoxyd gebunden werden kann (Zeits. anal. Chem. 17, 1). Oder man wendet zur Verbrennung anstatt des Kupferoxydes chromsaures Blei an, welches den Schwefel in nicht flüchtiges schwefelsaures Blei verwandelt. Bei der Verbrennung von organischen Salzen der Alkalien und Erden wird ein Theil des Kohlendioxyds von der Basis zurückgehalten, und mengt man daher zur Austreibung desselben der Substanz im Schiffchen etwas Kaliumbichromat oder Chromoxyd (Ber. 13, 1641) bei.

### Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffverbindungen lässt sich in vielen Fällen daran erkennen, dass sie beim Erhitzen oder Verbrennen den Geruch von verbrannten Federn entwickeln. Viele stickstoffhaltige Substanzen bilden beim Erhitzen mit Alkalien (am besten mit Natronkalk) Ammoniak. Ein ganz allgemeines, sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von Stickstoff ist folgendes. Man erhitzt die zu prüfende Substanz in

einem Reagenzröhrchen mit etwas Natrium- oder Kalium, bei explodirbaren Substanzen unter Zusatz von trockener Soda. Es bildet sich hierbei, meist unter schwacher Verpuffung, Cyankalium. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung und einige Tropfen Kalilauge, erwärmt etwas und versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure. Ein ungelöst bleibender blauer Niederschlag von Berlinerblau oder eine bläuliche Färbung zeigt den Stickstoffgehalt der geprüften Substanz an.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff entweder dem Volum nach, indem man die Substanz verbrennt und den entwickelten freien Stickstoff auffängt, — oder als Ammoniak, indem man die Substanz mit Natronkalk glüht. Die erstere Methode ist für alle Substanzen anwendbar, während nach der letzteren nur die Amid- und Cyanverbindungen, nicht aber die Nitroverbindungen, bestimmt werden können.

1) **Methode von Dumas.** In eine gläserne, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, von etwa 70—80 cm Länge bringt man zuerst eine Schicht (etwa 20 cm) von trockenem primärem Natriumcarbonat oder von Magnesit, hierauf reines Kupferoxyd (6 cm), weiter das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, und dann wieder reines gekörntes Kupferoxyd (20—30 cm); endlich füllt man die Röhre mit reinen Kupferdrehspänen (etwa 20 cm) an. In das offene Ende der Verbrennungsröhre setzt man mittelst eines Kautschukstöpsels eine gebogene Gasableitungsröhre ein, welche in eine Quecksilberwanne taucht (Fig. 6). Hierauf erhitzt man den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, welcher das Natriumcarbonat enthält, um durch die entwickelte Kohlensäure alle Luft aus der Verbrennungs- und der Ableitungsröhre zu verdrängen. Man erkennt das daran, dass die entweichenden Gase, nach wiederholtem Prüfen, vollständig durch die Kalilauge eines kleinen Reagenzröhrchens absorbirt werden, welches man in die Quecksilberwanne eingeführt hat. Nach Constatirung der Abwesenheit von Luft stülpt man in die Quecksilberwanne über das Ende des Gasentwicklungsrohrs ein mit Quecksilber gefülltes graduirtes Gasmessrohr und lässt in letzteres mittelst einer Pipette einige Cubikcentimeter concentrirter Kalilauge aufsteigen. Hierauf

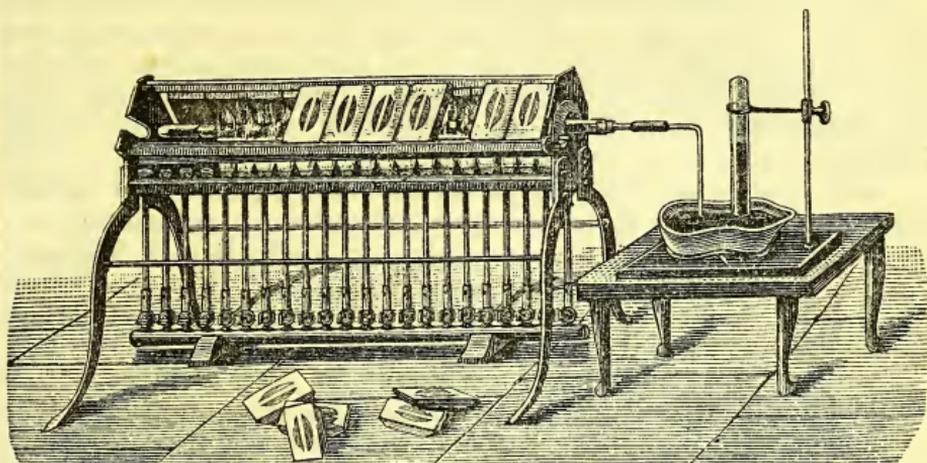


Fig. 6.

schreitet man zur Verbrennung. Man erhitzt zuerst das metallische Kupfer und die reine Kupferoxydschicht im vorderen Theil der Röhre, hierauf allmählich das Gemenge. Nach beendigter Verbrennung erhitzt man dann nochmals einen andern Theil der Schicht von doppelkohlensaurem Natron, um durch die entwickelte Kohlensäure allen Stickstoff aus der Verbrennungsröhre in das Gasmessrohr überzuführen. Alle Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbiert und es befindet sich im Gasmessrohr nur reiner Stickstoff, der in der Substanz enthalten war. Hierauf bringt man das Gasmessrohr in einen Cylinder mit Wasser, lässt einige Zeit stehen bis die Temperatur sich ausgeglichen, liest dann das Volum des Gases an den Theilstrichen ab und notirt die Temperatur der umgebenden Luft und den Barometerstand. Aus diesen Daten berechnet man das Gewicht (G) des Stickstoffvolums in Grammen nach der Formel

$$G = \frac{V(h-w)}{760(1+0,00367t)} \times 0,0012562,$$

in welcher V das beobachtete Volum in Cubikcentimetern, h die Barometerhöhe und w die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeuten. Die Zahl 0,0012562 ist das Grammengewicht von 1 Cc. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Barometerdruck.

Die Stickstoffbestimmungen ergeben gewöhnlich einen geringen Ueberschuss, da es nicht gelingt die Luft vollständig aus dem Verbrennungsrohr auszutreiben und das vorgelegte metallische Kupfer häufig Wasserstoff einschliesst; es empfiehlt sich daher die Röhre mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu evacuiren (Zeits. 17, 409).

Anstatt den entwickelten Stickstoff über Quecksilber aufzufangen, wendet man zweckmässiger besondere „Azotometer“ an, unter denen namentlich die Apparate von Schiff (Ber. 13, 886) und Salkowsky (ibid. 1099) empfehlenswerth sind. Ueber ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff siehe Zeits. 17, 409.

In den Nitro- und Nitroverbindungen lässt sich der Stickstoffgehalt indirect mittelst einer titrirten Lösung von Zinnchlorür bestimmen. Die Gruppen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  werden durch das Zinnchlorür in die Amidgruppe verwandelt, indem Zinnchlorid gebildet wird, dessen Menge man durch Titrirung des überschüssigen Zinnchlorürs mittelst Jodlösung bestimmt — Methode von Limpricht, (Ber. 11 p. 40).

2) **Methode von Will und Varrentrap.** Beim Glühen der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen (mit Ausnahme der Nitrokörper) mit Alkalien wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden. Am geeignetesten erweist sich der sog. Natronkalk, welchen man durch Eintragen von Kalkhydrat (2 Th.) in die wässrige Lösung von reinem Natronhydrat (1 Th.), Eindampfen des Gemenges und schwaches Glühen gewinnt. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Substanz mit Natronkalk (etwa 10 Th.), bringt das Gemenge in die etwa 30 Cm. lange Verbrennungsröhre und füllt die Röhre weiter mit Natronkalk an. In das offene Ende der

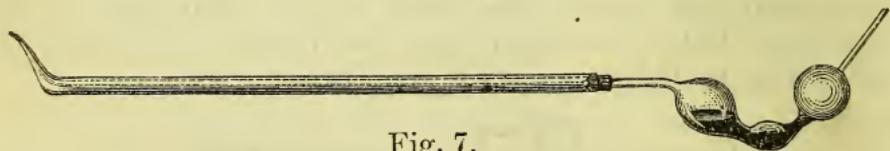


Fig. 7.

Röhre setzt man mittelst eines Kautschukstöpsels den Kugelapparat (Fig. 7), welcher verdünnte Salzsäure enthält, ein. Hierauf erhitzt man auf einem Verbrennungsofen zuerst den vordern, dann den das Gemenge enthaltenden Theil der Verbrennungsröhre. Um alles Ammoniak aus der letzteren in den Kugelapparat überzuführen, aspirirt man durch den

Apparat einen Luftstrom, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen ist. Aus der vorgelegten Salzsäure fällt man mittelst Platinchlorid den gebildeten Salmiak als Ammoniumplatinchlorid ( $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ), glüht den Niederschlag und wägt das hinterbliebene Platin; 1 Atom Platin entspricht 2 Mol.  $\text{NH}_3$ , mithin 2 Atomen Stickstoff.

Gewöhnlich wird nach diesem Verfahren etwas zu wenig Stickstoff erhalten, da ein Theil des Ammoniaks leicht Zersetzung erleidet; man vermeidet das, wenn man dem Substanzgemenge etwas Zucker zusetzt und die Röhre nicht zu stark erhitzt (Zeits. 19, 91). Anstatt der gewichtsanalytischen Bestimmung des Ammoniaks nimmt man schneller eine titrimetrische vor, indem man in den Apparat eine bestimmte Menge Säure einführt und den Ueberschuss unter Anwendung von Fluoresceïn als Indicator zurücktitrirt.

### Bestimmung der Halogene.

Einen Gehalt an Chlor und Brom erkennt man meist daran, dass die Substanz mit grünlich gesäumter Flamme brennt. Aeusserst empfindlich ist folgende Reaction. Man befestigt in einem Platindrahtöhr etwas Kupferoxyd, glüht es in einer Flamme aus bis dieselbe farblos erscheint, bringt dann zu dem Kupferoxyd ein wenig der Substanz und erhitzt in der nichtleuchtenden Gasflamme; dieselbe färbt sich dann bei Gegenwart von Chlor und Brom intensiv grünlich blau. Genauer erkennt man den Gehalt an Halogenen, indem man die Substanz in einem Glasröhrchen mit etwas gebranntem Kalk glüht, die Masse in Salpetersäure löst und dann Silbernitratlösung hinzufügt.

Die quantitative Bestimmung geschieht nach folgenden Methoden:

1) In eine an einem Ende zugeschmolzene schwerschmelzbare Glasröhre von etwa 30 cm Länge bringt man zuerst etwas Calciumoxyd, dann das Gemenge der Substanz mit Calciumoxyd und hierauf noch eine Schicht Calciumoxyd; der angewandte Kalk muss chlorfrei sein. Man glüht die Röhre auf dem Verbrennungsofen, schüttet nach dem Erkalten den Inhalt in verdünnte Salpetersäure, filtrirt, versetzt mit Silbernitrat und wägt das gefällte Halogensilber.

Leichter als durch Kalk wird die Zersetzung durch ein Gemenge von Kalk mit  $\frac{1}{4}$  Th. Natriumcarbonat, oder von 1 Th.

Natriumcarbonat mit 2 Th. Kalisalpeter bewirkt und kann bei weniger flüchtigen Substanzen im Platin- oder Porzellantiegel auf der Gaslampe ausgeführt werden (Ann. 195, 295 u. 190, 40). Bei jodhaltigen Körpern entsteht etwas Jodsäure, welche nach dem Lösen der Masse mittelst schwefliger Säure reducirt werden muss. An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung der gebildeten Halogenmetalle empfiehlt sich sehr das titrimetrische Verfahren von Volhard mittelst Rhodanammonium (Ann. 190, 1).

In ähnlicher Weise kann die Zersetzung auch durch Glühen mit Eisenoxyd ausgeführt werden (Ber. 10, 290).

2) Verfahren von Carius. Man erhitzt die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz mit conc. Salpetersäure und etwas Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—300° und bestimmt die Menge des gebildeten Halogensilbers. Zum Erhitzen der Röhren eignet sich namentlich der Ofen von Babo (Ber. 13, 1219).

3) In vielen Fällen, namentlich bei in Wasser löslichen Substanzen, lassen sich die Halogene durch Einwirkung von Natriumamalgam abscheiden und in Halogensalze überführen, deren Menge in der abfiltrirten Lösung bestimmt wird.

### Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

Der Schwefelgehalt lässt sich häufig nachweisen, indem man die Substanz mit etwas Kalihydrat schmilzt; es bildet sich dann Schwefelkalium, welches auf einem reinen Silberblech einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber bildet. Sicherer und in allen Fällen (auch wenn Schwefel an Sauerstoff gebunden ist) gelingt der Nachweis durch Erhitzen der Substanz mit Natrium; die wässerige filtrirte Lösung wird mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelnatrium geprüft.

Zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor glüht man die gewogene Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Kaliumcarbonat, oder man oxydirt sie nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre. Die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure wird dann nach den allgemeinen analytischen Methoden bestimmt.

Nach einem andern Verfahren (von Brügelmann), welches nicht nur zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor, sondern auch der Halogene geeignet ist, verbrennt man die Substanz in einer offenen Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom und leitet

die Verbrennungsproducte durch eine Schicht von reinem gekörntem Aetzkalk (oder Natronkalk), welche sich in derselben Verbrennungsröhre befindet und zum Glühen erhitzt ist. Alsdann löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure, fällt die Halogene durch Silbernitrat, die Schwefelsäure durch Chlorbarium und die Phosphorsäure (nach Entfernung des Silber mittelst Salzsäure) durch essigsäures Uranoxyd. In ähnlicher Weise lässt sich auch Arsen bestimmen (Zeits. analyt. Chem. 15, 1 und 16, 1). Nach Sauer fängt man die durch Verbrennung der Substanz gebildete schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf (Ibid. 12, 178).

### Ermittelung der chemischen Molecularformel.

Die Elementaranalyse ergibt die procentische Zusammensetzung der analysirten Substanz. Eine weitere Aufgabe besteht in der Ermittlung der atomistischen Molecularformel.

Das einfachste Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaratomen erfährt man, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die respectiven Atomgewichte der Elemente dividirt. Angenommen die Elementaranalyse der Milchsäure habe folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	40,0	%
Wasserstoff	6,6	„
Sauerstoff	53,4	„ (durch Differenz)
	100,0.	

Theilt man diese Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte ( $C = 12$ ,  $H = 1$ ,  $O = 16$ ) so erhält man folgende Quotienten:

$$\frac{40,0}{12} = 3,3 \quad \frac{6,6}{1} = 6,6 \quad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Das Verhältniss der Anzahl der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Milchsäure ist also wie  $3,3 : 6,6 : 3,3$ , oder wie  $1 : 2 : 1$ . Das heisst, die einfachste atomistische Formel der Milchsäure ist  $CH_2O$ ; es bleibt aber

unentschieden, welches Multiplum dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. In der That kennen wir verschiedene Substanzen von der empirischen Formel  $\text{CH}_2\text{O}$ , wie das Oxymethylen  $\text{CH}_2\text{O}$ , die Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , die Milchsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , den Traubenzucker  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Für complicirt zusammengesetzte Substanzen ist sogar die Ableitung der einfachsten Formel keine zuverlässige, da sich aus den Procentzahlen, bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, verschiedene Formeln berechnen lassen. Es muss daher die wahre Molecularformel anderweitig festgestellt werden. Es geschieht das nach zwei Verfahren: allgemein in allen Fällen, durch die Erforschung der chemischen Reactionen und der Derivate der gegebenen Substanz, — speciell für die flüchtigen, unzersetzt verdampfbaren Körper, durch die Bestimmung der Dampfdichte (vergl. Lehrbuch der anorganischen Chemie 3. Auflage S. 183).

Das erstere Verfahren ist ziemlich complicirt und wird in der Weise ausgeführt, dass man Derivate darstellt, dieselben analysirt und ihre Formeln mit der supponirten Formel der Stammsubstanz vergleicht. Am einfachsten stellt sich die Aufgabe, wenn die Substanz eine Säure oder Base ist. Man führt sie dann in ein Salz über, bestimmt die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit der Base verbundenen Mineralsäure und berechnet daraus die Aequivalentformel. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Man stellt das Silbersalz der Milchsäure dar (die Silbersalze sind meist leicht rein zu erhalten und krystallisiren meist ohne Krystallwasser) und bestimmt die in ihm enthaltene Menge Silber. Man findet dann 54,9 % Silber. Da das Atomgewicht des Silbers = 108, so berechnet sich die Menge der im Milchsäure-Silber mit 1 Atom Silber verbundenen anderen Bestandtheile nach dem Ansatz

$$54,9 : (100 - 54,9) = 108 : x$$

$$x = 89,0.$$

Unter der Annahme, dass die Milchsäure einbasisch ist, dass im Silbersalz 1 Atom Wasserstoff durch Silber vertreten ist, folgt hieraus, dass das Moleculargewicht der freien

Milchsäure =  $89 + 1 = 90$ . Mithin muss die einfachste empirische Formel der Milchsäure  $\text{CH}_2\text{O} = 30$  verdreifacht werden. Die Molecularformel der freien Milchsäure ist daher  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 90$ :

$$\begin{array}{r} \text{C}_3 = 36 \quad 40,0 \\ \text{H}_6 = 6 \quad 6,7 \\ \text{O}_3 = 48 \quad 53,3 \\ \hline 90 \quad 100,0. \end{array}$$

Ist die organische Substanz eine Base, so stellt man gewöhnlich das Platindoppelsalz dar. Diese Doppelsalze sind dem Ammoniumplatinchlorid  $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{NH}_3 \cdot \text{HCl})$  ähnlich constituirt, indem das Ammoniak durch die Base vertreten ist. Man bestimmt in dem Doppelsalz die Platinmenge durch Glühen und berechnet die mit 1 Atom Platin (198 Th.) verbundene Menge der anderen Bestandtheile. Indem man von der gefundenen Zahl 6 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff abzieht und dann durch 2 dividirt, findet man das Aequivalent- resp. das Molecular-Gewicht der Base.

Einfacher ist die Bestimmung des Moleculargewichts der Körper aus der Dampfdichte. Nach dem Gesetze von Avogadro sind in gleichen Volumen aller Gase und Dämpfe, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, gleich viel Molecüle enthalten. Die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specif. Gewichte. Da man nun die specif. Gewichte auf  $\text{H} = 1$  bezieht, die Moleculargewichte aber auf  $\text{H}_2 = 2$ , so findet man die Moleculargewichte, indem man die specif. Gewichte mit 2 multiplicirt. Wird das specif. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, so ist das Moleculargewicht gleich dem specif. Gewicht multiplicirt mit 28,92 (da die Luft 14,46 mal schwerer ist als Wasserstoff):

			Specif. Gew.	
Luft . . . . .			14,46	1.
Wasserstoff	$\text{H}_2$	= 2	1	0,0692
Sauerstoff	$\text{O}_2$	= 32	16	1,1056
Chlor	$\text{Cl}_2$	= 71	35,5	2,4550
Stickstoff	$\text{N}_2$	= 28	14	0,9713

			Specif. Gew.	
Chlorwasserstoff	HCl	= 36,5	18,2	1,262
Wasser	H <sub>2</sub> O	= 18	9	0,622
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	= 17	8,5	0,588
Grubengas	CH <sub>4</sub>	= 16	8	0,553
Aethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	= 30	15	1,037
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	= 72	36	2,489
Aethylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 28	14	0,964
Amylen	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	= 70	35	2,430

Die nach beiden Methoden — nach der chemischen, aus den Umsetzungen, und nach der physikalischen, aus der Dampfdichte — abgeleiteten Moleculargewichte sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, stets identisch. Wenn eine Abweichung stattfindet, so ist sie stets dadurch verursacht, dass die Substanz beim Uebergang in Dampfform eine Zersetzung oder Dissociation erleidet.

#### Bestimmung der Dampfdichte.

Die Methoden zur Dampfdichtebestimmung beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Principien. Nach dem einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, indem man ein von demselben erfülltes Gefäss von bekanntem Rauminhalt wägt — Methode von Dumas. Nach dem andern Princip wird eine gewogene Menge der Substanz verdampft und das Volum des gebildeten Dampfes bestimmt; hierbei kann das Dampfolum entweder direct gemessen werden — Methoden von Gay-Lussac und A. W. Hofmann —, oder man berechnet dasselbe aus der äquivalenten Menge einer durch den Dampf verdrängten Flüssigkeit — Verdrängungsmethoden. Die ersteren drei Methoden, deren nähere Beschreibung in ausführlicheren Lehrbüchern zu finden ist, werden gegenwärtig in chemischen Laboratorien seltener angewandt, da dieselben jetzt durch ein auf der Verdrängungsmethode beruhendes Verfahren von V. Meyer fast völlig ersetzt sind, welches bei grösster Einfachheit in der Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Dampfdichtebestimmung ausreichende Resultate liefert.

**Methode von V. Meyer** — Dampfdichtebestimmung mittelst Luftverdrängung. Nach derselben wird eine gewogene Menge

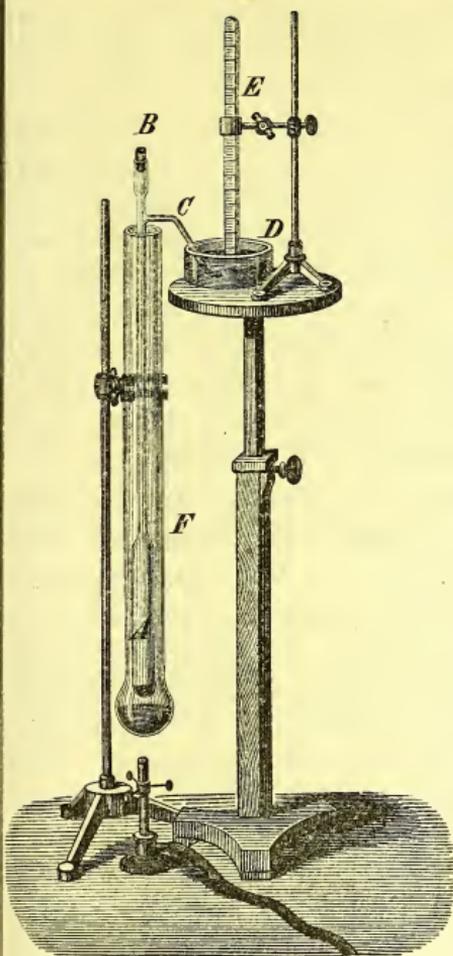


Fig. 8.

der Substanz in einem geschlossenen Raum verdampft, und das durch den Dampf verdrängte gleiche Luftvolum gemessen. Der hiezu dienende Apparat (Fig. 8) besteht aus einer gegen 600 mm langen Glasröhre, an welcher ein cylindrisches Gefäß A von etwa 100 ccm Inhalt angeschmolzen ist, und deren obere etwas erweiterte Oeffnung B durch einen Kork verschlossen werden kann. Am oberen Ende der Röhre ist seitlich eine capillare Glasröhre C angeschmolzen, welche zur Ableitung der verdrängten Luft dient und in einem Wasserbade D eintaucht. Die in einem kleinen Stöpselgläschen abgewogene Substanz wird im Gefässe A verdampft und die austretende Luft in einem Gasmessrohr E aufgefangen. Zur Erhitzung dient ein Dampfbad, bestehend aus einem weiten Glascylinder F, dessen unteres etwas erweitertes Ende geschlossen ist und eine Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt enthält. Die Natur der angewendeten Flüssigkeit richtet sich nach der zu bestimmenden Substanz, indem ihr Siedepunkt höher liegen muss, als der der letzteren. Man verwendet als Heizflüssigkeiten Wasser (100°), Xylol (gegen 140°), Anilin (184°), Benzoësäure-äthylester (213°), Benzoësäure-amylester (261°), Diphenylamin (310°); für höhere Temperaturen wendet man zur Erhitzung ein Bleibad an.

Die ganze Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Zuerst reinigt und trocknet man den Verdampfungsapparat A B, indem man mittelst einer langen dünnen Glasröhre Luft durchsaugt, und bedeckt den Boden des Gefässes A

zur grösseren Sicherung mit etwas ausgeglühtem Asbest oder mit feinen Platindrahtspiralen. Alsdann schiebt man den Apparat in den Erhitzungscylinder F, welcher gegen 200 cm der Heizungsflüssigkeit enthält, schliesst die obere Oeffnung B mittelst eines Kautschukstöpsels und taucht das Ende der seitlichen Ableitungsröhre C in das Wasserbad D. Man bringt nun die Heizflüssigkeit im Umhüllungscylinder mittelst einer constant brennenden Lampe zum Sieden, so dass das Gefäss A völlig von Dampf umgeben ist, der sich etwas höher condensirt und beständig zurückfliesst. Hiebei wird die im Gefäss enthaltene Luft erhitzt, dehnt sich aus, und tritt theilweise aus dem seitlichen Ableitungsrohr durch das Wasserbad aus. Das Aufhören des Entweichens von Luftbläschen bezeichnet den Eintritt einer constanten Temperatur im Verdampfungsapparat A B, welcher dann zur Aufnahme der Substanz hergerichtet ist. Man lüftet nun den Gummistopfen und lässt die in einem Glaseimerchen oder in einer kleinen Glaskugel abgewogene Substanz (0,05—0,1 Gr.) durch die Oeffnung in den Cylinder A hineinfallen, schliesst sogleich wieder die Oeffnung und schiebt die Mündung der seitlichen Röhre C unter das mit Wasser gefüllte Gasmessrohr. Ein verbessertes Verfahren zur Einführung der Substanz siehe unten. Die Substanz verdampft und verdrängt ein gleiches Luftvolum, welches sich im Gasmessrohr ansammelt. Die Menge der Substanz wird deshalb so gering genommen, damit ihr Dampfvolum nicht mehr als etwa  $\frac{1}{3}$  des Volumens des Gefässes A betrage. Wenn in einiger Zeit keine Luftblasen mehr austreten, ist die Dampfdichtebestimmung beendet; man schiebt dann das Gasmessrohr zur Seite und lüftet den Pfropfen, damit beim Erkalten nicht Wasser in den Apparat eintrete. Das gebildete Dampfvolum der Substanz findet sich im Gasmessrohr als gleiches Luftvolum, reducirt auf die Temperatur des Wasserbades und den gegebenen Luftdruck, wieder. Man liest das Luftvolum ab und notirt die Temperatur und den Barometerdruck.

Die Berechnung der Dampfdichte S aus dem gefundenen Volum und der Menge der angewandten Substanz ist sehr einfach. Dieselbe ist gleich dem Gewicht des Dampfes P

(gegeben durch das Gewicht der angewandten Substanz) dividirt durch das Gewicht des gleichen Volum Luft  $P'$ :

$$S = \frac{P}{P'}$$

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck beträgt 0,001293 Gramm. Das gefundene Luftvolum  $V$  bei der beobachteten Temperatur steht unter dem Druck  $H-w$ , wo  $H$  den Barometerstand und  $w$  die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t$  bedeutet. Sein Gewicht berechnet sich nach der Formel

$$P' = 0,001293 \cdot V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367t} \cdot \frac{H-w}{760}$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{P(1 + 0,00367t) \cdot 760}{0,001293 \cdot V \cdot (H-w)}$$

Die Methode von V. Meyer, obgleich im Princip nicht ganz fehlerfrei, ergibt practisch völlig genügende Resultate, da es sich bei der Ableitung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte um relativ grosse Zahlen handelt und kleine Differenzen nicht in Betracht kommen. Eine grössere Ungenauigkeit resultirt aus dem beschriebenen Verfahren zur Einführung der Substanz, da hiebei zugleich einige Luftblasen in den Apparat gebracht werden. Man umgeht diesen Fehler in folgender Weise (Ber. 13, 1079). Das obere Ende B des Apparates wird durch einen kurzen Kautschukschlauch mit einer kurzen Glasröhre verbunden, welche horizontal liegend, das Substanzröhrchen enthält und am andern Ende durch einen Gummiverschluss geschlossen ist. Wenn die Temperatur des Apparates beim Erhitzen, wie oben ausgeführt, constant geworden ist, lässt man das Substanzröhrchen durch Aufrichten der horizontalen Röhre in den Apparat hineinfallen und bringt die Röhre wieder in die frühere Stellung. Ueber ein anderes Verfahren zur Einführung der Substanz siehe Ber. 13, 991.

Substanzen, die über  $300^{\circ}$  sieden, erhitzt man in einem Bleibade (Ber. 11, 2255). Bei höheren Temperaturen, bei denen Glas erweicht, werden Porzellangefässe angewandt und die Erhitzung in Gasöfen vorgenommen (Ber. 12, 1112). Bei Substanzen, die bei der Verdampfung durch Luft verändert werden, füllt man den Apparat zuvor mit reinem Stickstoff an.

## Chemische Structur der Kohlenstoff- Verbindungen.

Durch die Elementaranalyse und die Erforschung der chemischen Umsetzungen oder durch die Bestimmung der Dampfdichte ist die Moleculargrösse einer gegebenen Substanz und die absolute Zahl der in ihr enthaltenen Elementaratome ermittelt. Hiermit wäre die Aufgabe, die chemische Formel einer Verbindung festzustellen, gelöst, wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass es vielfach total verschiedene Körper von derselben molecularen Zusammensetzung giebt. Solche Körper werden isomere (von *ἰσομερής*, aus gleichen Theilen bestehend) genannt. Im weiteren Sinne isomer nennt man auch alle Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung. Beruht diese Isomerie auf einer verschiedenen Moleculargrösse (Seite 14) der Substanzen, so bezeichnet man sie als Polymerie; ein specieller Fall der Polymerie ist die Allotropie der Elemente (vgl. Anorganische Chemie, 3. Aufl. p. 87).

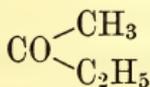
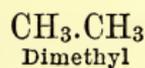
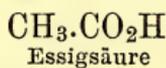
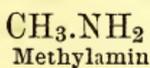
Die eigentliche Isomerie, d. h. die Erscheinung, dass Körper von gleicher Zusammensetzung und gleicher Atomzahl verschieden sind, lässt sich nur durch die Annahme einer verschiedenen Gruppierung der Atome im Molecül deuten. Dass eine solche in der That stattfindet, ergibt sich aus der Erforschung der chemischen Reactionen, indem es leicht gelingt aus isomeren Körpern ganz verschiedene Atomgruppen und Atome abzuspalten oder durch andere auszutauschen. Die Atome sind daher in den isomeren Körpern verschieden vertheilt oder gebunden, und es stellt sich die Aufgabe dar, diese verschiedene chemische Bindung der Atome, die chemische Constitution der Verbindungen, zu erforschen — als einen Ausdruck für ihr ganzes chemisches Verhalten. Da aber das Wesen der chemischen Affinität und die Art der Vereinigung der Atome zu Molecülen uns gänzlich unbekannt ist, so kann auch der Ausdruck der chemischen Constitution nur ein hypothetischer sein — eine blosser Formulierung der bei den chemischen Umsetzungen der Verbindungen factisch erkannten Regelmässigkeiten.

Die verschiedenen Versuche, die chemische Constitution der Verbindungen zu formuliren, gehören der Geschichte der Chemie an (siehe S. 33). Gegenwärtig ist diese Aufgabe, namentlich für die Kohlenstoffverbindungen, bis zu einem hohen Grade gelöst in der Lehre oder Theorie der chemischen Structur, welche auf den Begriffen von der verschiedenen Valenz der Elementaratome und ihrer Fähigkeit sich nach einzelnen Affinitätseinheiten zu binden beruht (siehe Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl. p. 186—196).

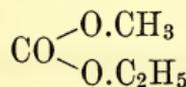
Während in der anorganischen Chemie die Zahl der isomeren Körper nur sehr beschränkt ist und die Aufstellung von Structurformeln daher eine geringere Bedeutung hat, sind die Erscheinungen der Isomerie bei den Kohlenstoffverbindungen überaus zahlreich, so dass Constitutions- oder Structurformeln, durch welche das ganze chemische Verhalten bezeichnet wird, durchaus nothwendig werden. Obgleich nun häufig sehr complicirte Verhältnisse vorliegen, so lässt sich doch die Structur aller bis jetzt erforschten Kohlenstoffverbindungen aus folgenden drei Grundsätzen ableiten:

1) Die Kohlenstoffatome sind in ihren Wasserstoffverbindungen constant vierwerthig — wie das auch in der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System zum Ausdruck kommt. Die einzige Verbindung, in welcher der Kohlenstoff scheinbar zweiwerthig functionirt, ist das Kohlenoxyd CO (siehe unten).

2) Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs sind, wie das gewöhnlich ausgedrückt wird, gleichwerthig, d. h. es lassen sich keine Verschiedenheiten derselben bei der Bildung von Verbindungen nachweisen. Bindet man die vier Affinitäten des Kohlenstoffs an verschiedenartige Elemente oder Gruppen, so ist die Reihenfolge der Bindung ganz gleichgültig. Die Körper



Methylaethylketon



Methylaethylcarbonat

etc.

sind nur in je einer Modification bekannt und ist es in keiner Weise gelungen Isomere derselben darzustellen.

3) Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit sich gleichsam kettenförmig aneinander zu reihen, indem sie sich mit je einer oder mehreren Valenzeinheiten binden. Desgleichen vermögen dieselben sich auch mit andern Elementaratomen mittelst einer oder mehrerer Valenzen zu vereinigen.

Diese Sätze sind der Ausdruck der bis jetzt erkannten tatsächlichen Verhältnisse. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist in allen sicher erforschten Verbindungen erwiesen. Das Kohlenoxyd  $\text{CO}$  bildet keinen Gegenbeweis, da die Werthigkeit eine relative Function der Atome ist (vergl. Anorg. Chemie 3. Aufl. p. 192) und die Existenz desselben in gleicher Weise durch die Natur des Sauerstoffs, wie durch die des Kohlenstoffs bedingt wird; mit gleicher Berechtigung kann im Kohlenoxyd der Sauerstoff als vierwerthig, wie der Kohlenstoff als zweiwerthig bezeichnet werden. Aus der Existenz des Kohlenoxydes folgt daher in keiner Weise, dass auch in Wasserstoffverbindungen der Kohlenstoff zweiwerthig functioniren kann; es ist vielmehr trotz vielfacher Versuche bisher nicht gelungen, solche Verbindungen mit zweiwerthigen Kohlenstoffatomen darzustellen (vergl. Seite 27).

Die Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffaffinitäten, in dem oben erläuterten Sinne, ist ebenfalls sicher constatirt. Nach der früheren Typen- oder Substitutionstheorie erschien es möglich, dass Verbindungen wie



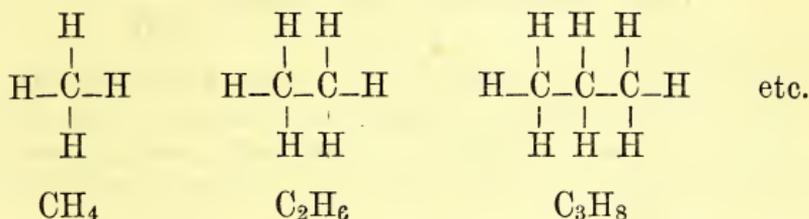
isomer sind. Durch alle Versuche aber ist es erwiesen, dass die Aufeinanderfolge der Substituierung oder die Umkehr derselben ohne Einfluss ist; in allen ähnlichen Fällen resultiren stets identische Körper.

In Betreff der Bindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome unter einander und mit andern Elementen ist anzuführen, dass nicht alle denkbaren Bindungen wirklich möglich sind. Gewisse Atomgruppierungen gelingt es in keiner Weise zu realisiren und die Bindungsfähigkeit zweier Atome wird sehr häufig durch die ausser ihnen im Molecül noch vorhandenen Atome beeinflusst. Die sich hierauf beziehenden Erscheinungen, die für die Constitutionsverhältnisse von grossem Interesse sind, werden in Späterem bei den einzelnen Fällen erörtert werden.

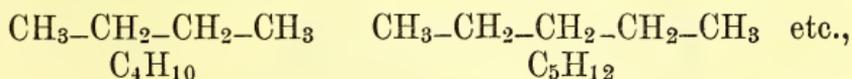
---

Die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome äussert sich am deutlichsten in ihren Verbindungen mit

Wasserstoff, — in den sog. Kohlenwasserstoffen. Entzieht man dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan  $\text{CH}_4$ , ein Atom Wasserstoff, so vermag die restirende einwerthige Gruppe  $\text{CH}_3$  sich mit einer andern zu vereinigen, zu dem Körper  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6$ , dem Aethan oder Dimethyl. In diesem Körper kann wieder ein Wasserstoffatom durch die Gruppe  $\text{CH}_3$  vertreten werden, wodurch der Körper  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  das Propan entsteht. Deutlicher stellt sich die Structur dieser Körper in folgender graphischer Darstellungsweise dar:

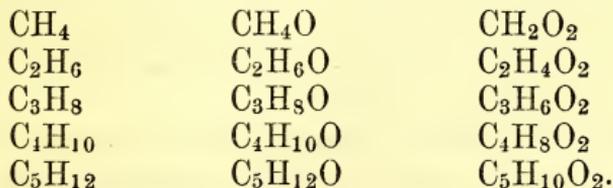


Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Verbindung der Kohlenstoffatome entsteht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen:



von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , in welcher jedes Glied sich von dem nächst vorhergehenden und nächst folgenden um die Differenz  $\text{CH}_2$  unterscheidet.

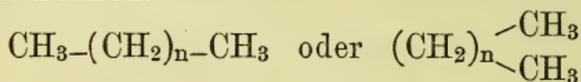
Die zu einer solchen Reihe gehörenden Körper werden homologe genannt. Ausser der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe existiren noch viele andere, — so die der einwerthigen Alkohole und der einbasischen Säuren:



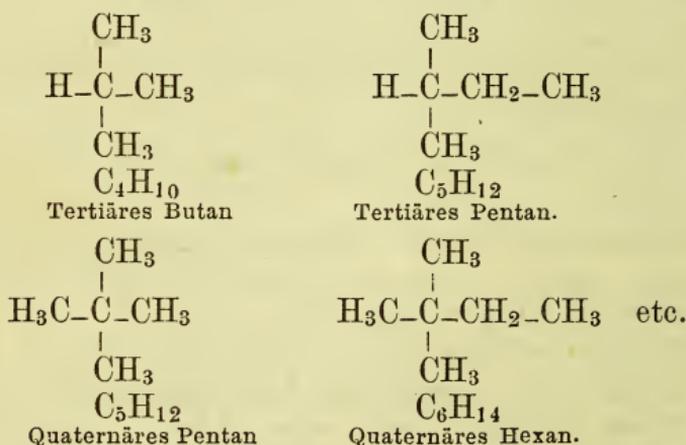
Die zu solchen homologen Reihen gehörenden Körper zeigen, der ähnlichen chemischen Structur wegen, eine grosse Uebereinstimmung in ihrem ganzen chemischen Charakter.

Die eben betrachtete Verkettungsweise der Kohlenstoffatome zu einer einfachen offenen Kette wird als normale

Structur bezeichnet. In derselben unterscheidet man die mittelständigen Kohlenstoffatome von den endständigen; erstere sind beiderseitig an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden und besitzen daher noch zwei Valenzeinheiten, welche durch zwei Wasserstoffatome (oder andere Elemente) gesättigt sind. Die endständigen Kohlenstoffatome der Kette sind dagegen an drei Wasserstoffatome gebunden. Allgemein lässt sich die normale Structur durch folgende Formeln ausdrücken:



Die Kohlenstoffatome können sich aber auch mit drei und mit vier anderen Kohlenstoffatomen binden; es entsteht so die tertiäre und quaternäre Bindung oder Structur der Kohlenstoffketten, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:



Durch diese verschiedenartige Bindung der Kohlenstoffatome erklären sich nun die für die höheren Glieder zahlreichen Isomerien, welche wir specieller bei den Kohlenwasserstoffen betrachten werden.

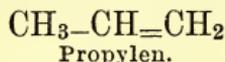
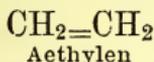
In allen angeführten Structurfällen sind je zwei Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden; die Zahl der Valenzeinheiten (Wasserstoffatome), welche die aus  $n$  Atomen bestehenden Kohlenstoffkerne direct zu binden vermögen, beträgt  $2n+2$  (v. S. 23). Weitere Valenzeinheiten können, ohne Zerfall der Kohlenstoffkerne, nicht mehr gebunden werden. Man bezeichnet daher die nach der allgemeinen Formel

$C_nX_{2n+2}$  (in welcher X die Zahl der direct mit Kohlenstoff gebundenen Valenzen bezeichnet) constituirten Körper als gesättigte Verbindungen oder Grenzverbindungen.

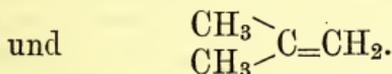
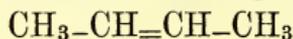
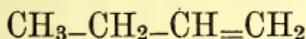
Ausser den Grenzkohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  existirt aber noch eine Reihe homologer (s. Seite 23) Kohlenwasserstoffe der Form  $C_nH_{2n}$ :

$C_2H_4$	Aethylen
$C_3H_6$	Propylen
$C_4H_8$	Butylen
$C_5H_{10}$	Amylen etc.

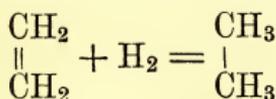
Die Existenz dieser Verbindungen wird durch die Annahme erklärt, dass in ihnen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Valenzen miteinander verbunden sind — durch doppelte Bindung —, wie aus folgenden Structurformeln ersichtlich:



Für die Formel  $C_4H_8$  sind drei Structurfälle möglich:



Da zur Zusammenkettung der Kohlenstoffatome eine einfache Bindung genügt, so vermögen solche Körper noch zwei Valenzeinheiten direct zu binden; man bezeichnet sie daher als ungesättigte Verbindungen. Durch Addition zweier Wasserstoffatome verwandeln sich die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  in die Grenzkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ , wobei die doppelte Bindung in die einfache übergeht:



Eine dritte Reihe von Kohlenwasserstoffen entsteht durch Bindung von zwei Kohlenstoffatomen durch je drei Valenzen, — durch dreifache Bindung. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel  $C_nH_{n-2}$ :

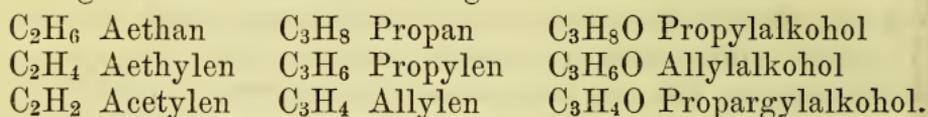
$C_2H_2$	Acetylen
$C_3H_4$	Allylen
$C_4H_6$	Crotonylen etc.

Ihre Strukturformeln sind :

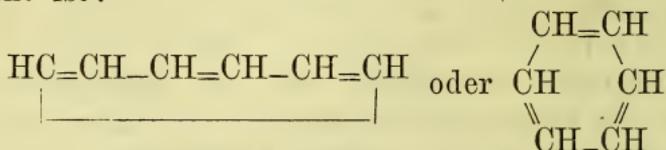


Man kann diese Kohlenwasserstoffe als ungesättigt im zweiten Grade betrachten. Sie vermögen zwei und vier Valenzen direct zu binden, indem sie so in die Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und dann in die Grenzverbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  übergehen.

Die Körper, welche bei derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen eine abnehmende Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, bezeichnet man als isologe Verbindungen. Solche isologe Reihen sind z. B. folgende:

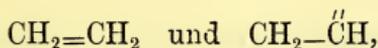


Schliesslich existirt eine ganze Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche als aromatische bezeichnet worden sind. Dieselben leiten sich alle von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  darstellt. Die Structur dieses Kernes ist wahrscheinlich eine derartige, dass die 6 Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung bilden, wie das in folgenden Formeln veranschaulicht ist:

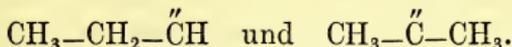


Durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch andere Atome oder Gruppen entstehen die aromatischen oder Benzolverbindungen, die eine besondere Körperklasse darstellen.

Die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wurden früher auch in einer andern Weise aufgefasst. Man nahm an, dass ähnlich wie im Kohlenoxyd die Kohlenstoffatome auch in Wasserstoffverbindungen zweiwerthig auftreten können, indem die beiden anderen Affinitäten ungesättigt oder frei bleiben. Nach dieser Anschauungsweise wäre die Existenz zahlreicher isomerer Verbindungen vorauszusehen. So entsprächen der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4$  die zwei Körper



von welchen jedoch nur der erstere Körper, das Aethylen wirklich existirt. Der Formel  $\text{C}_3\text{H}_6$  entsprächen ausser dem wirklich existirenden Propylen  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$  noch zwei Körper

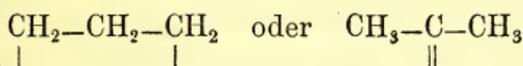


Es ist aber, trotz vielfacher Versuche, nicht möglich gewesen solche isomere Körper zu erhalten. Desgleichen ist der Körper

$\overset{\text{''}}{\text{C}}\text{H}_2$ , das Methylen (siehe dieses), nicht darstellbar. Für alle sog. ungesättigten Verbindungen, welche genügend untersucht sind, ist es nachgewiesen, dass die zwei freien Valenzen stets zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören. Aus dem Aethylen  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  entsteht durch Addition von 2 Atomen Chlor

der Körper  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ; der isomere Körper  $\text{CH}_3-\overset{\text{''}}{\text{C}}\text{H}$  müsste die Verbindung  $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$  liefern. Umgekehrt erhält man aus Aethylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  das Aethylen  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , während aus Aethylidenchlorid  $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$  nicht das isomere sog. Aethyliden

$\text{CH}_3-\overset{\text{''}}{\text{C}}\text{H}$  erhalten werden kann. Ob in der That, wie oben angenommen, die freien Affinitäten der zwei Kohlenstoffatome mit einander verbunden sind, ob doppelte Bindung stattfindet, — das kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden und ist auch ganz irrelevant, da wir über das Wesen der Bindung keine Vorstellung haben. Zweifellos steht es fest, dass die Möglichkeit der sog. freien Valenz eines Kohlenstoffatoms bedingt ist durch die freie Valenz eines anderen Kohlenstoffatoms, welches direct mit dem ersteren verbunden ist. So existirt wohl der Körper  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$  (das Propylen), nicht aber die Verbindungsformen

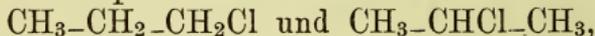


(vergl. Trimethylenbromid). Diese Erkenntniss, durch welche, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, die Zahl der möglichen Isomeren bedeutend eingeengt wird, findet ihren Ausdruck in der Annahme der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Wenn in Zukunft neue Isomere entdeckt würden, so könnte die Annahme einer Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs zulässig werden. So lange aber nicht zwingende Gründe vorliegen, muss von der Aufstellung einer neuen fundamentalen und weittragenden Hypothese, welche die früheren Gesetzmässigkeiten aufhebt, Abstand genommen werden.

Im Vorhergehenden haben wir die verschiedenen Verkettungsarten der Kohlenstoffatome in ihren Wasserstoffverbindungen betrachtet. Dieselbe Verkettungsart äussert sich auch in allen anderen Kohlenstoffverbindungen, welche als Derivate der Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden können, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff durch andere Elemente oder Gruppen.

Da alle Thatsachen dafür sprechen, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwerthig sind (siehe S. 21), so können Isomerien bei gleichem Kohlenstoffkern nur dadurch entstehen, dass die eintretenden Elemente oder Gruppen sich an verschiedenen functionirende Kohlenstoffatome binden, oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, verschiedene chemische Orte einnehmen. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

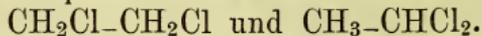
Nach der Formel  $C_2H_5Cl$  kann es nur einen Körper geben, von der Structur  $CH_3-CH_2Cl$ , weil in der Stammsubstanz  $CH_3-CH_3$ , den Dimethyl, beide Kohlenstoffatome gleichartig functioniren. Dagegen entsprechen der Formel  $C_3H_7Cl$  zwei isomere Körper von der Structur



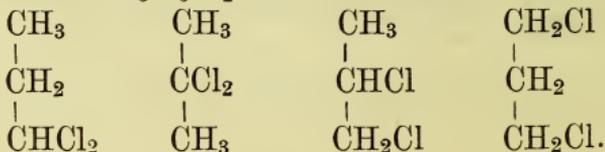
da im Propan  $CH_3-CH_2-CH_3$ , von welchem sie deriviren, die Kohlenstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, die eintretenden Halogenatome also relativ verschiedene Stellungen einnehmen können. In gleicher Weise entsprechen der Formel  $C_4H_9Cl$  vier Isomere: zwei, die vom normalen Butan  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ , und zwei andere, die vom Isobutan

$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH-CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$  deriviren etc.

Noch grösser ist die Zahl der Isomeren, wenn zwei oder mehrere gleichartige oder ungleichartige Atome oder Gruppen eintreten. So entsprechen der Formel  $C_2H_4Cl_2$  zwei Isomere:



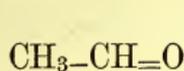
Für die Formel  $C_3H_6Cl_2$  sind vier Structurfälle möglich:



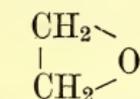
Ganz in derselben Weise lassen sich auch alle anderen weiteren möglichen Isomerien ableiten. Die Natur der eintretenden Atome oder Gruppen ist für die Isomerieverhältnisse gleichgültig.

Diejenigen Körper, welche sich von den Wasserstoffverbindungen durch Ersetzung von Wasserstoff durch die Halogene oder die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  ableiten, bezeichnet man gewöhnlich als Substitutionsproducte; dieselben bewahren gewöhnlich den allgemeinen chemischen Charakter der Stammsubstanz. Im weiteren Sinne kann man überhaupt alle Kohlenstoffverbindungen als Substitutionsderivate der Kohlenwasserstoffe, resp. des Methans  $\text{CH}_4$  auffassen.

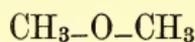
Die zweiwerthigen Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, können sich entweder mit beiden oder mit einer Valenz an Kohlenstoff binden. Im ersteren Falle können sie mit einem oder mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein:



Aldehyd oder  
Aethylidenoxyd

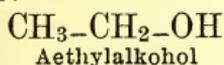


Aethylenoxyd



Methyloxyd oder  
Dimethylaether.

Bindet sich das zweiwerthige Element mit einer Valenz an Kohlenstoff, so muss die andere Valenz durch andere Atome gesättigt sein:

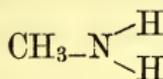


Aethylalkohol



Aethylmercaptan.

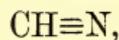
Ebenso können auch die dreiwerthigen Elemente, wie Stickstoff und Phosphor, sich mit allen oder nur mit einzelnen Valenzen an Kohlenstoff binden, entweder an ein Kohlenstoffatom:



Aethylamin

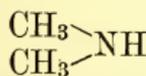


Carbimid

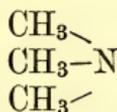


Cyanwasserstoff

oder an zwei oder drei Kohlenstoffatome:



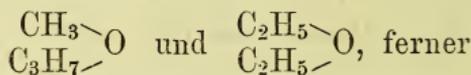
Dimethylamin



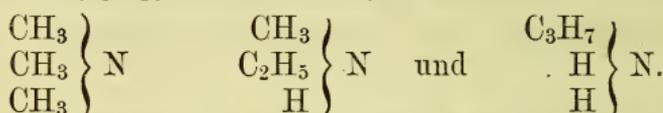
Trimethylamin.

Auf diese Weise werden zwei oder mehrere Kohlenstoffatome durch das mehrwerthige Element zu einem Molecül vereinigt.

Diejenigen isomeren Verbindungen (gleicher Zusammensetzung), welche mehrere aber verschiedene Kohlenstoffgruppen durch ein mehrwerthiges Atom verbunden enthalten, werden als metamere bezeichnet. Solche metamere Verbindungen sind z. B.:



Methylpropylaether      Diaethylaether



Trimethylamin

Methylaethylamin

Propylamin.

Dieselben können bei verschiedenen Reactionen in die sie constituirenden Kohlenstoffgruppen (resp. deren Derivate) gespalten werden, wie sie auch umgekehrt aus diesen Gruppen oder deren Verbindungen zusammengesetzt werden können.

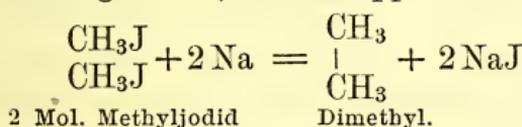
**Gesetz der paaren Atomzahlen.** In jeder Kohlenstoffverbindung ist die Summe der ungeradwerthigen Elemente (der einwerthigen und dreiwertigen) wie H, Cl, Br, J und N, P, As eine gerade Zahl. So ist z. B. in der Cyanursäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$  die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome = 6, in dem trichloressigsäuren Ammonium  $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{NH}_4)\text{O}_2$  die Summe der Atome von Cl, N und H = 8. Dieses zuerst empirisch gefundene Gesetz, welches für die Aufstellung der chemischen Formeln der Kohlenstoffverbindungen von Bedeutung ist, findet jetzt, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, eine einfache Erklärung in der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der Eigenschaft der Elemente, sich nach einzelnen Affinitäten zu binden.

**Radicale und Formeln.** Unter Radicalen oder Resten versteht man Atomgruppen, welche hinterbleiben, wenn man den gesättigten Molecülen ein oder mehrere Atome entzieht. Gewöhnlich nennt man die kohlenstoffhaltenden Gruppen Radicale, alle anderen aber, wie OH, SH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , Reste

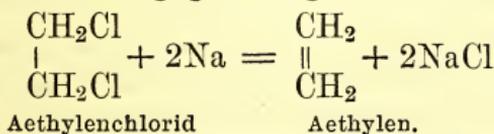
oder Gruppen. Entzieht man den Grenzkohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  successive Wasserstoff, so erhält man Radicale von verschiedener, zunehmender Werthigkeit, welche sich mit anderen Elementen oder Gruppen bis zur Erreichung der Grenzform  $C_nH_{2n+2}$  vereinigen können :

	Molecüle	$CH_4$ Methan	$C_2H_6$ Aethan	$C_3H_8$ Propan	$C_4H_{10}$ Butan
{	einwerthige	$CH_3$ Methyl	$C_2H_5$ Aethyl	$C_3H_7$ Propyl	$C_4H_9$ Butyl
	zweiwerthige	$CH_2$ Methylen	$C_2H_4$ Aethylen	$C_3H_6$ Propylen	$C_4H_8$ Butylen
	dreiwerthige	$CH$ Methenyl	$C_2H_3$ Vinyl	$C_3H_5$ Glyceryl	$C_4H_6$ Crotonyl
	vierwerthige	$C$ Kohlenstoff	$C_2H_2$ Acetylen	$C_3H_4$ Allylen	$C_4H_4$ Crotonylen.

Wie aus den im Vorhergehenden entwickelten Grundlagen der Structur ersichtlich ist, sind die Radicale im freien Zustande nicht existenzfähig. Scheidet man die einwerthigen aus ihren Verbindungen aus, so verdoppeln sie sich gewöhnlich:

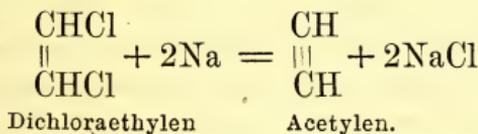


Die zwei- und vierwerthigen Radicale können nur dann aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, wenn die frei werdenden Affinitäten zwei benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, sich also gegenseitig binden können:



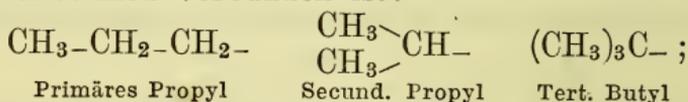
dagegen kann aus dem Aethylidenchlorid  $CH_3-CHCl_2$  nicht das Radical  $CH_3-CH=$  abgeschieden werden (verg. S. 27).

Aehnlich wie aus Methylchlorid das Dimethyl, aus dem Aethylenchlorid das Aethylen, entsteht aus Dichloraethylen das Acetylen:



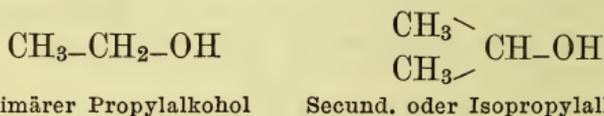
Aus der Annahme von Radicalen leitet sich eine besondere Benennungsweise der Körper ab. So kann das vom Molecül Aethan  $C_2H_6$  durch Substitution derivirende *Mono-chloraethan*  $C_2H_5Cl$  als eine Verbindung der Gruppe Aethyl mit Chlor aufgefasst werden und wird daher auch *Aethylchlorid* genannt. Der Körper  $CH_2Cl_2$  wird als *Dichlormethan* oder als *Methylenchlorid* bezeichnet, der Körper  $C_2H_5.NH_2$  als *Amidoaethan* oder *Aethylamin* etc. Aus diesem Grunde legt man den häufiger vorkommenden und einfacher zusammengesetzten Radicalen oder Atomgruppen besondere Namen bei (siehe oben). Die einwerthigen Radicale  $C_nH_{2n+1}$  werden nach ihren wichtigsten Verbindungen, den Alkoholen  $C_nH_{2n+1}.OH$ , als Alkoholradicale oder Alkyle bezeichnet, die zweiwerthigen als Alkylene etc.

Unter den einwerthigen Radicalen unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre, je nachdem das ungesättigte Kohlenstoffatom mit einem, zwei oder drei andern Kohlenstoffotomen verbunden ist:



sie entsprechen den primären, secundären und tertiären Alkoholen (siehe diese).

Die chemischen Formeln, welche die volle Gruppierung aller Atome bezeichnen, nennt man *Structurformeln*, wie



Dieselben stellen ein Bild für das ganze chemische Verhalten einer gegebenen Verbindung dar. Die rationellen oder *Constitutionsformeln* drücken nur die Bindungsweise einzelner Atome aus, welche für die Verbindung besonders bezeichnend sind. So giebt die Formel  $C_3H_7.OH$  an, dass der Körper ein Alkohol ist, mit allen den Alkoholen zukommenden Eigenschaften; sie lässt aber unbestimmt, ob der primäre oder secundäre Alkohol vorliegt. Man benutzt aber meistens solche Formeln der Einfachheit wegen, und bezeichnet die isomeren Radicale mit besonderen Namen. Die empirische oder unitäre Formel  $C_3H_8O$  giebt über die Natur

des Körpers keine Auskunft, da dieselbe einer Reihe von isomeren, ganz verschiedenartigen Körpern zukommt.

### Frühere Theorien über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Als im Anfange dieses Jahrhunderts die merkwürdigen Zersetzungen der chemischen Verbindungen durch den electricischen Strom entdeckt wurden, drängte sich die Ansicht auf, dass die Ursache der chemischen Affinität in electricischen Kräften bestehe. Man nahm an, dass die Elementaratome verschiedene electricische Polaritäten besäßen und ordnete alle Elemente ihrem electricischen Verhalten nach in eine electricische Spannungsreihe ein. Die chemische Vereinigung sollte auf der Ausgleichung der verschiedenen Electricitäten beruhen. Eine nothwendige Folge dieser Hypothese war die dualistische Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen. Jede chemische Verbindung musste aus zwei electricisch verschiedenen Gruppen bestehen, welche weiter aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen zusammengesetzt sein konnten. So fasste man die Salze als Verbindungen der electropositiven Basen (Metalloxyde) mit electronegativen Säuren (Säureanhydriden) auf, welche weiter als binäre Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen, resp. Metalloiden, betrachtet wurden (vergl. Lehrbuch der anorganischen Chemie 3. Aufl. p. 319). Auf diesen Grundlagen baute sich die electrochemische, dualistische Theorie von Berzelius auf, welche bis Anfang der 60-er Jahre die chemische Wissenschaft in Deutschland fast ausschliesslich beherrschte.

Die in der anorganischen Chemie geltenden Grundsätze wurden auch auf die organischen Substanzen angewandt. Man nahm an, dass in letzteren zusammengesetzte Gruppen, Radicale praeexistiren, welche in ihnen dieselbe Rolle spielen, wie die Elemente in den Mineralverbindungen. Man definirte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale (Liebig 1832) und baute die chemische Radicaltheorie auf, welche in Deutschland zugleich mit der electrochemischen Theorie in Geltung blieb. Nach dieser Theorie bestand die Aufgabe der organischen Chemie darin, diese Radicale, im Sinne der dualistischen Anschauung, als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln und abzuscheiden, und so deren Constitution aufzuklären.

Unterdessen waren in Frankreich Thatfachen entdeckt worden (namentlich seit Anfang der 30er Jahre), mit welchen die electrochemische dualistische Theorie nicht vereinbar war. Man hatte

gefunden, dass in den organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt (substituirt) werden kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen wesentlich verändert erschien. Den electronegativen Halogenen kam eine ganz ähnliche chemische Function zu wie dem electropositiven Wasserstoff. Hiermit war die electrochemische Hypothese als irrthümlich erwiesen. Die dualistische Anschauung wurde durch eine unitäre ersetzt. Alle zu frühzeitigen Speculationen über die Natur der chemischen Affinität bei Seite lassend, betrachtete man die chemischen Verbindungen als nach gewissen mechanischen Grundformen — Typen — zusammengesetzt, in welchen einzelne Elemente durch andere ersetzt werden können (ältere Typentheorie von Dumas, Kertheorie von Laurent). Zugleich negirte man die Praeexistenz von Radicalen im Sinne der dualistischen Anschauung.

Die typisch unitäre Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen hatte zur wichtigen Folge die richtige Feststellung der Begriffe Aequivalent, Atom und Molecül (Laurent und Gerhardt). Erst hierdurch war die sichere Grundlage zur weiteren Entwicklung gelegt. Nachdem das Molecül als chemische Einheit festgestellt war, konnte man wieder der Betrachtung der Gruppierung der Atome im Molecül, der chemischen Constitution näher treten. Die Erforschung der Reactionen der doppelten chemischen Umsetzung, wobei einzelne Atomgruppen (Radiale oder Reste) erhalten bleiben und umgetauscht werden können (Gerhardt), besonders die wichtigen Entdeckungen der Aminbasen oder substituirt Ammoniak durch Würtz (1849) und Hoffmann (1850), ferner die bahnbrechenden Untersuchungen von Williamson über die Zusammensetzung der Aether und die Entdeckung der Säureanhydride durch Gerhardt (1853), führten zur Aufstellung der Typentheorie von Gerhardt (1853), welche als eine Verschmelzung der älteren Typen- oder Substitutionstheorie von Dumas und Laurent mit der Radicaltheorie von Berzelius und Liebig betrachtet werden kann. Sie beruht auf dem Begriff des Molecüls und nimmt eine weitere Gruppierung der Atome im Molecül an. Der Begriff der Radiale war aber ein anderer geworden; man verstand darunter nicht mehr den Elementen vergleichbare, isolirbare Atomgruppen, sondern weiter nichts als Reste der Molecüle, welche bei gewissen Reactionen unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffverbindungen den einfachsten anorganischen Verbindungen vergleichend, bezog Gerhardt dieselben auf folgende Hauptgrundformen oder Typen:



Wasserstoff



Chlorwasserstoff

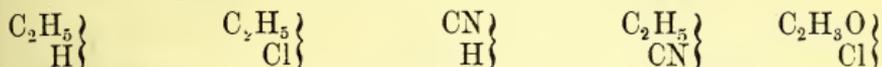


Wasser



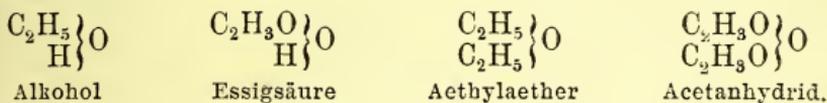
Ammoniak

von welchen sie durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen oder Radicale abgeleitet werden können. Auf den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff bezog man alle Verbindungen, welche man als aus zwei, direct miteinander verbundenen Gruppen bestehend betrachten konnte, so z. B.



Aethylwasserstoff Aethylchlorid Cyanwasserstoff Cyanaethyl Acetylchlorid.

Zum Typus Wasser rechnete man alle Körper, welche man vom Wasser durch Ersetzung von Wasserstoff ableiten konnte, d. h. in welchen zwei Gruppen durch Sauerstoff mit einander verbunden sind:



Zum Ammoniaktypus endlich alle Derivate des Ammoniaks, in welchen drei Gruppen durch Stickstoff vereinigt sind:

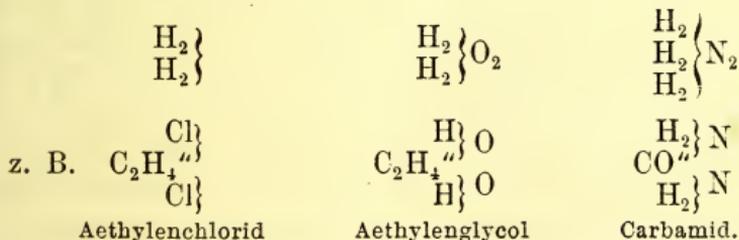


Diese Typen hatten aber nicht mehr die eng eingeschränkte Bedeutung wie früher. Man bezog zuweilen ein und denselben Körper auf verschiedene Typen, je nach den Umsetzungen, welche man durch die Formel ausdrücken wollte. So bezog man den Aldehyd auf den Typus Wasserstoff oder Wasser; die Cyansäure auf den Typus Wasser oder Ammoniak:

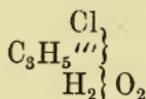
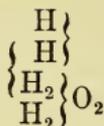


Die Entwicklung des Begriffes der mehrwerthigen (mehratomigen) Radicale, die Erkenntniss, dass in den Kohlenstoffradicalen Wasserstoff durch die Gruppen OH und NH<sub>2</sub> ersetzt werden kann, führte zur weiteren Aufstellung der multiplen und gemischten Typen:

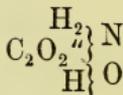
Verdoppelte Typen:



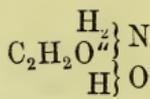
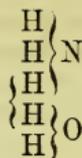
Gemischte Typen :



Chlorhydrin



Oxaminsäure



Amidoessigsäure.

Die in diesen multiplen und gemischten Typen zum Ausdruck kommende Vorstellung war die, dass durch die mehrwerthigen Radicale zwei oder mehrere Gruppen zu einem Ganzen — einem Molecül — vereinigt werden. Vergleicht man diese typischen Formeln mit den gegenwärtig gebräuchlichen Structurformeln, so sieht man, dass erstere den Uebergang darstellen von den empirischen unitären Formeln zu den jetzigen Formeln, welche die volle Gruppierung der Atome im Molecül ausdrücken. Die Idee der Typen wurde von Kekulé (1858) durch die Annahme einer besonderen Function der Atome, — ihre Atomigkeit oder Valenz — gedeutet; die Existenz und der Bindungswerth der Radicale durch die Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihre Eigenschaft sich nach einzelnen Affinitätseinheiten gegenseitig zu binden erklärt (Kekulé u. Cooper). Die Typentheorie ist mithin nicht, wie es zuweilen heisst, als irrthümlich widerlegt worden, sondern sie hat nur in einem weiteren Princip eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden, — ebenso wie auch die jetzige Structurtheorie einst in einer allgemeineren Hypothese, welche das Wesen der chemischen Affinität umfasst, eine weitere Deutung finden wird.

### Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen.

Im Allgemeinen ist vorauszusehen, dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, ebenso wie die chemischen, durch die Zusammensetzung und die Constitution derselben bedingt sein müssen. Ein solcher gesetzmässiger Zusammenhang ist jedoch bis jetzt nur für wenige Eigenschaften näher festgestellt worden. Die hier in Betracht kommenden Eigenschaften, welche daher vorzugsweise zur äusseren Charakterisirung der Kohlenstoffverbindungen dienen, sind die specifischen Gewichte im gasförmigen und

flüssigen Aggregatzustände, die Schmelz- und Siedetemperaturen und das Verhalten gegen das Licht.

### Specifische Gewichte.

Unter specifischen Gewichten versteht man das Verhältniss der absoluten Gewichte gleicher Volume der Körper, wobei conventionell als Vergleichungseinheiten für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen Körper aber Luft oder Wasserstoff angenommen werden (vergl. S. 15).

Für die gasförmigen Körper gestaltet sich, wie wir gesehen haben, das Verhältniss der specifischen Gewichte (der Gasdichten) zu der chemischen Zusammensetzung sehr einfach. Da nach dem Gesetz von Avogadro in gleichen Volumen gleich viel Molecüle enthalten sind, so stehen die Gasdichten in demselben Verhältniss wie die Moleculargewichte. Das specifische Volum, d. h. der Quotient aus dem Moleculargewichte und dem specifischen Gewicht, ist daher für alle Gase (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck) eine constante Grösse. Für die flüssigen und festen Körper stellen sich die Verhältnisse anders dar. Da im festen und flüssigen Aggregatzustände die Molecüle bedeutend näher gerückt sind als im gasförmigen, so können die specifischen Gewichte nicht, wie bei den Gasen, dem Moleculargewicht proportional sein, sondern werden ebenfalls durch die Grösse der Molecüle und deren Entfernung bedingt werden. Da nun die Grösse der Molecüle und ihre Entfernungen uns unbekannt sind, letztere zudem mit der Temperatur verschieden wachsen, so sind die theoretischen Grundlagen zur Ableitung der specifischen Gewichte noch in weite Ferne gerückt. Dagegen sind empirisch für die specifischen Gewichte der flüssigen Körper einige Gesetzmässigkeiten festgestellt worden. Dieselben ergeben sich nach H. Kopp namentlich bei der Vergleichung der specifischen Volume bei den Siedetemperaturen der Flüssigkeiten, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe für alle gleich ist, man also annehmen kann, dass auch die Abhängigkeit der Volume von den Moleculargrössen eine gesetzmässigere sein wird.

Um die specifischen Volumina bei der Siedetemperatur zu finden, muss man das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei einer

beliebigen Temperatur, ferner ihren Ausdehnungscoefficienten und den Siedepunkt bestimmen; hieraus berechnet man das specif. Gewicht bei der Siedetemperatur und erhält durch Division dieser Grösse in das Moleculargewicht das specifische oder Molecular-Volum.

Die Bestimmung der specif. Gewichte geschieht mittelst Piknometer — kleinen Flaschen, deren enger Hals eine Marke trägt; für sehr genaue Bestimmungen wendet man complicirtere Apparate an (Ann. 203, 4). Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfiehlt es sich alle Bestimmungen von specif. Gewichten bei einer Normaltemperatur von 20° C. auszuführen und dieselben auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum zu beziehen. Bezeichnet  $m$  das Gewicht der Substanz und  $v$  dasjenige des gleichen Volumen Wasser bei 20°, so berechnet sich das specif. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum (mit einer Genauigkeit von 4 Decimalen) nach der Gleichung

$$d_4^{20} = \frac{m \cdot 0,99707}{v} + 0,0012$$

Die von H. Kopp ermittelten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen und ihren Molecularvolumen sind folgende: 1) Isomere Verbindungen haben annähernd gleiche specif. Volume. 2) Bei homologen Verbindungen entspricht der Differenz von  $\text{CH}_2$  eine Differenz der specifischen Volume von 22, z. B.

		Molecular- gewicht	Specifisches Volum	Differenz.
Ameisensäure	$\text{CH}_2\text{O}_2$	46	42	} 22
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60	64	
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74	86	} 22
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88	108	

3) Die Vertretung von einem Kohlenstoffatom durch zwei Wasserstoffatome bewirkt keine Veränderung im specif. Volum, z. B.

		Molecular- gewicht	Specifisches Volum
Cymol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	187
Octan	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	114	187

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Molecularvolumina von der Zahl der in den Moleculen enthaltenen verschiedenen Atome abhängen. Da nun das specifische Volumen der Gruppe  $\text{CH}_2$  22 beträgt, das specif. Volum von 1 Kohlen-

stoffatom aber gleich dem von 2 Wasserstoffatomen, so ergibt sich das specif. Volum von einem Kohlenstoffatom (das Atomvolum) zu 11, dasjenige von 1 Wasserstoffatom zu 5,5.

Auf ähnliche Weise berechnen sich für den Sauerstoff zwei verschiedene Atomvolumen: ist der Sauerstoff mit beiden Affinitäten an 1 Kohlenstoffatom gebunden (CO), so beträgt sein Atomvolum 12,2; wenn er aber mit zwei verschiedenen Atomen vereinigt ist (wie in  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3.\text{OH}$ ), so ist sein Atomvolum 7,8. Hiernach berechnet sich das specifische Volum einer Verbindung der Formel  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{O}'_d$  (wo O den intraradicalen, O' den extraradicalen Sauerstoff bedeutet) nach dem Ansatz:

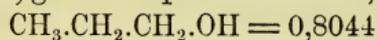
$$\text{Specif. Volum} = 11 \cdot a + 5,5 \cdot b + 12,2 \cdot c + 7,8 \cdot d.$$

Aehnlich zeigen auch die anderen Elemente in ihren Verbindungen bestimmte specif. Volume: Chlor = 22,8, Brom = 27,8, Jod = 37,5. Der Schwefel zeigt ähnlich dem Sauerstoff zwei Werthe: das Atomvolum des intraradicalen (CS) beträgt 28,6, das des extraradicalen 22,6. Das specif. Volum des Stickstoffs beträgt im Ammoniak und in den Ammoniakderivaten 2,3, in der Gruppe Cyan (CN) 17, in der Gruppe Nitro ( $\text{NO}_2$ ) 8,6.

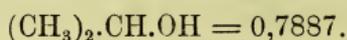
Aus diesen Daten lassen sich nun mit angenäherter Genauigkeit die specifischen Volume und mithin die specifischen Gewichte der Verbindungen berechnen: das Molecularvolum ist gleich der Summe der Atomvolumen. Da dem Sauerstoff, dem Schwefel, dem Stickstoff in ihren verschiedenen Structurformen verschiedene specif. Volume zukommen, so lässt sich aus den gefundenen specif. Volumen auch ein Schluss auf die Structur der Verbindungen ziehen.

Die im obigen ausgeführten Gesetzmässigkeiten sind zu einer Zeit abgeleitet worden, wo die durch eine verschiedene Verkettung der Kohlenstoffatome bewirkten Isomerieverhältnisse noch keine Berücksichtigung fanden. Die neueren Untersuchungen ergeben, dass die isomeren Körper durchaus nicht immer gleiche Molecularvolumen haben. Aehnlich wie die verschiedene Bindungsweise des Sauerstoffs und Stickstoffs, äussert auch die verschiedene Verkettung der Kohlenstoffatome einen Einfluss auf das Molecularvolum oder das specif. Gewicht. Im Allgemeinen zeigen die Körper mit normaler Structur der Kohlenstoffatome ein höheres specif. Ge-

wicht, mithin ein kleineres Molecularvolum, als diejenigen mit tertiärer und quaternärer Structur (s. S. 24). So beträgt das specif. Gewicht des normalen Butylalkohols  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  0,8099, dasjenige des Isobutylalkohols  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  0,8062. In gleicher Weise haben die Verbindungen der primären Radicale (S. 32) grössere specif. Gewichte, als die der secundären und tertiären:



Prim. Propylalkohol

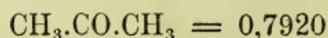


Secund. Propylalkohol.

Ganz allgemein scheint die Substitution an einem endständigen Kohlenstoffatom eine grössere Dichte zu verursachen, als die an einem mittelständigen Kohlenstoffs:

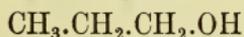


Propylaldehyd



Aceton

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss der doppelten und dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome. Die ungesättigten Verbindungen zeigen ein grösseres specif. Gewicht als die entsprechenden gesättigten:



Propylalkohol



Allylalkohol



Propargylalkohol

sp. Gew. 0,8044

0,8540

0,9715

Die Molecularvolumen der ungesättigten Verbindungen der Fettklasse sind nach Buff um 1,3—3,0 grösser, als sie sich nach den Ableitungen von Kopp berechnen; den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen würde daher, ähnlich wie dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff, eine grössere Raumerfüllung zukommen. Dagegen zeigen die Benzolderivate nach Thorpe kleinere Molecularvolumen, sind also dichter constituirt als die Fettkörper. Eine nähere Ausführung dieser interessanten Verhältnisse ist noch nicht gegeben (vergl. Ann. 203, 277).

### Schmelz- und Siedetemperaturen.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt im reinen Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar und flüchtig ist, bestimmte Schmelz- und Siedepunkte, welche daher stets zur Charakterisirung der Substanz festgestellt zu werden pflegen.

**Siedepunkte.** Die Bestimmung der Siedepunkte geschieht in sog. Siedekölbchen, d. h. Kölbchen mit langem Halse, an welchem seitlich ein Abflussrohr angeschmolzen ist. Das Thermometer wird in die Oeffnung des Halses mittelst eines Korks eingesetzt, darf aber nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern nur von den Dämpfen umspült werden.

Bei genauen Bestimmungen ist es nöthig für die angezeigte Siedetemperatur eine Correction anzubringen. Wenn nämlich das Thermometer nicht ganz im Dampfe eingetaucht ist, sondern wie gewöhnlich aus dem Destillationsgefäss hervorragt, so ist die äussere Quecksilbersäule weniger erwärmt als die innere, und daher die angezeigte Siedetemperatur etwas niedriger als die wahre. Die hierdurch nöthig werdende Correction wird mit genügender Genauigkeit in der Weise ausgeführt, dass man zu der beobachteten Siedetemperatur die Grösse  $n(T - t) \cdot 0,000154$  zuaddirt, in welcher  $n$  die Länge der hervorragenden Quecksilbersäule in Thermometergraden bezeichnet,  $T$  die beobachtete Temperatur und  $t$  die mittlere Temperatur der die hervorragende Quecksilbersäule umgebenden Luft (letztere Grösse  $t$  findet man angenähert, indem man in der Mitte der hervorragenden Säule ein zweites Thermometer hält);  $0,000145$  ist der scheinbare Ausdehnungscoëfficient von Quecksilber in Glas.

Eine zweite Correction des beobachteten Siedepunktes muss für den Barometerdruck ausgeführt werden, wenn letzterer bei der Destillation nicht gleich war dem normalen Druck von 760 Millimeter. Mit annähernder Genauigkeit erhält man diese Correction, wenn man für die Differenz von je 2,7 Millimeter zwischen dem beobachteten und dem normalen Barometerdruck (von 760 mm), je  $0,1^\circ \text{C.}$  von der beobachteten Siedetemperatur abzieht resp. zuaddirt.

Bei grösseren Abweichungen des gegebenen Barometerdruckes vom normalen ist die so ausgeführte Correction nicht genügend und empfiehlt es sich, zur Vermeidung aller Correctionen, den Druck im Siedeapparat auf den normalen Druck von 760 mm zu bringen. Es kann das leicht mittelst des Druckregulators von Bunte ausgeführt werden (Ann. 168, 139). Einen andern Apparat für Destillationen unter beliebigem Druck siehe Ann. 195, 218 u. Ber. 13, 839.

Flüssigkeiten von verschiedenen Siedetemperaturen lassen sich aus ihrem Gemenge durch fractionirte Destillation trennen, — eine Operation, die fast bei jeder Destillation auszuführen ist. Man fängt die zwischen gewissen Temperaturintervallen (von 10 zu  $10^\circ$  etc.) übergehenden Portionen getrennt auf und unterwirft sie wiederholt einer nochmaligen Destillation, indem man die gleich siedenden Antheile vereinigt. Um eine schnellere Sondernung der aufsteigenden Dämpfe zu erzielen, ist es nöthig dieselben eine aufrechte Röhre passiren zu lassen, in welcher die Dämpfe des höher siedenden Körpers condensirt werden und zurückfliessen — ähnlich wie in den Colonnenapparaten bei der Spiritusrectification. Man setzt daher auf den Siedekolben eine sog. Würtz'sche Siederöhre auf. Zweckmässige Modificationen derselben von Linnemann und Le Bel siehe Ann. 160, 195 u. Ber. 7, 1085.

Der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution der Verbindungen wird im Späteren bei den einzelnen homologen Gruppen von Verbindungen näher erörtert werden. Im Allgemeinen steigen die Siedepunkte mit der Complication der Molecüle. Die ungesättigten Verbindungen sieden etwas höher als die Grenzverbindungen. Bei isomeren Körpern mit gleich grossem Kohlenstoffkern sieden die von normaler Structur stets am höchsten — mit der Anhäufung von Methylgruppen fallen die Siedepunkte.

**Schmelzpunkte.** Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bringt man die Substanz in eine dünn ausgezogene, unten zugeschmolzene Glasröhre, welche man in ein kleines Becherglas taucht, das mit Wasser oder einer höher siedenden Substanz, wie Paraffin, gefüllt ist; neben dem Substanzröhrchen taucht in das Bad ein Thermometer. Man erhitzt nun das Becherglas auf einem kleinen Sandbade bis die Substanz im Röhrchen schmilzt und notirt die Temperatur. Einen bequemen Apparat zu Schmelzpunktbestimmungen siehe Ber. X, 1800.

Da die Quecksilbersäule des Thermometers grösstentheils über dem erhitzten Bade hervorragt, also weniger erhitzt ist, so muss man hierfür, bei genauen Bestimmungen, an dem beobachteten Schmelzpunkt eine Correction anbringen (corrigirter Schmelzpunkt). Es geschieht das in derselben Weise wie bei der Correction der Siedetemperatur (Seite 41); eine Correction für den Barometerdruck ist nicht nöthig, da die Schmelzpunkte durch den Druck nur äusserst wenig beeinflusst werden.

Es muss bemerkt werden, dass häufig durch sehr geringe Beimengungen, die es kaum durch fractionirte Krystallisation zu trennen gelingt, die Schmelzpunkte der Substanzen beträchtlich erniedrigt werden.

Die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen werden bei den einzelnen homologen Körpergruppen näher erörtert werden.

### Optische Eigenschaften.

**Lichtbrechung.** Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Licht-

brechungsvermögen, wobei bekanntlich der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels ( $r$ ) in den Sinus des Einfallswinkels ( $i$ ) für jede Substanz eine constante Grösse ist, welche *Brechungscoefficient* oder *Brechungsindex* ( $n$ ) genannt wird:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n$$

Der Brechungscoefficient wechselt mit der Temperatur, d. h. mit dem specifischen Gewichte der Substanz; der Ausdruck  $\frac{n-1}{d}$ , in welchem  $d$  das specif. Gewicht bedeutet,

ist aber erfahrungsgemäss für alle Temperaturen eine nahezu constante Grösse und wird *specifisches Brechungsvermögen* genannt. Für ein Gemenge verschiedener Flüssigkeiten ist

das Brechungsvermögen des Gemenges  $\left(\frac{N-1}{D}\right)$  gleich der Summe der Brechungsvermögen der einzelnen Bestandtheile  $\left(\frac{n-1}{d}, \frac{n'-1}{d'} \dots\right)$ :

$$\frac{N-1}{D} \cdot 100 = \frac{n-1}{d} \cdot p + \frac{n'-1}{d'} \cdot p' + \frac{n''-1}{d''} \cdot p'' + \dots$$

wo  $p, p', p''$  die Mengen der Bestandtheile in Procenten ausdrücken. Man kann daher aus dieser Gleichung, wenn die Brechungscoefficienten und die specif. Gewichte der Bestandtheile bekannt sind, mit grosser Genauigkeit die Procentzusammensetzung des Gemenges berechnen.

Eine ähnliche Gleichung gilt nicht nur für das Gemenge zweier Flüssigkeiten, sondern sehr angenähert auch für flüssige chemische Verbindungen. Hierbei bezeichnet man das Product aus dem specif. Brechungsvermögen mit dem Moleculargewicht  $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$  als *Molecular-Brechungsvermögen* oder *Molecularrefraction*, das Product aus dem Brechungsvermögen der Elemente mit dem Atomgewicht als *Atomrefraction*, und der in obiger Gleichung zum Ausdruck kommende Satz lautet: „Die Molecularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der

Atomrefractionen“. Man ermittelt diese Atomrefractionen der Elemente aus den empirisch gefundenen Molecularrefractionen der Verbindungen in ähnlicher Weise wie die Atomvolumen aus den Molecularvolumen (s. S. 38). Dieselben tragen, wenn der Brechungsindex auf einen Strahl von unendlicher Wellenlänge bezogen wird\*), für Kohlenstoff (in gesättigten Verbindungen) 4,86, für Wasserstoff 1,29, für Chlor 9,9. Der Sauerstoff besitzt zwei verschiedene Atomrefractionen: wenn er zweiwerthig an ein C-Atom gebunden ist, so beträgt  $r_A$  3,29, während bei seiner Bindung an zwei beliebige Atome  $r_A = 2,71$  ist.

Sehr bemerkenswerth ist es, dass in den ungesättigten Verbindungen die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome ( $C=C$ ) ein grösseres Brechungsvermögen besitzen, und zwar beträgt die Molecularrefraction derselben um 2 Einheiten mehr, als sich aus der Summe der oben angeführten Atomrefractionen berechnet. Dem entsprechend zeigen die Benzolkörper eine um 6 ( $= 3 \times 2$ ) Einheiten grössere Molecularrefraction und wird hiedurch das aus chemischen Gründen angenommene Bestehen von drei Doppelbindungen im Benzolkern bestätigt. Eine nähere Ausführung dieser Beziehungen siehe Ann. 200, 139 und 203, 1 u. 255.

**Ablenkung der Polarisationssebene\*\*).** Manche Kohlenstoffverbindungen, feste und flüssige, haben die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen. Es sind das

\*) Der Brechungsindex  $n$  kann für Licht irgend einer bestimmten Wellenlänge, z. B. für den rothen Strahl des Wasserstofflichtes  $H_\alpha$ , welcher mit der Fraunhoferschen Linie C zusammenfällt, bestimmt werden und wird dann mit  $\mu_\alpha$  bezeichnet. Da aber die verschiedenen Substanzen ein verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen, so sind solche Indices nicht direct vergleichbar, sondern müssen zuerst auf einen Strahl von unendlicher Wellenlänge reducirt werden. Diese vom Einfluss der Dispersion befreiten Indices bezeichnet man mit dem Buchstaben A.

Die Molecularrefraction  $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$  für den Index A bezeichnet man mit  $R_A$ , die Atomfraction mit  $r_A$ . In Betreff näherer Details siehe Landolt, Poggendorfs Ann. 123, 595.

\*\*\*) Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 1879.

namentlich einige natürlich vorkommende Substanzen, wie verschiedene Pflanzensäuren, Amylalkohol, die Zuckerarten, Kohlenhydrate und Glycoside, die Terpene und Kampherarten, Alkaloide und Eiweissstoffe; man nennt solche Substanzen optisch active. Die Drehung (der Winkel  $\alpha$ ) ist proportional der Länge  $l$  der drehenden Schicht, daher der

Ausdruck  $\frac{\alpha}{l}$  eine constante Grösse. Um aber Substanzen

von verschiedener Dichte, von denen auf die gleiche Schicht sehr ungleiche Massen kommen, mit einander vergleichen zu können, muss man dieselben auf die gleiche Dichte beziehen und daher die Drehung durch das specif. Gewicht der Substanz bei einer bestimmten Temperatur dividiren. Der Ausdruck

$$\frac{\alpha}{l \cdot d} = [\alpha],$$

in welchem die Länge der drehenden Schicht in Decimetern ausgedrückt ist, wird das specifische Drehungsvermögen einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur genannt und mit  $[\alpha]_D$  oder  $[\alpha]_j$  bezeichnet, jenachdem die Drehung auf die gelbe Natriumlinie D oder die Uebergangsfarbe j bezogen ist. Für feste active Substanzen, welche in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, gilt der Ausdruck

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{p \cdot l \cdot d},$$

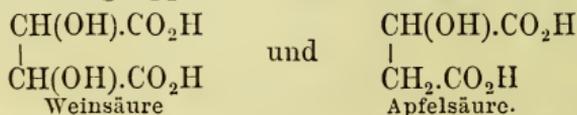
in welchem  $p$  die Menge der Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung und  $d$  das specif. Gewicht der Lösung bezeichnet.

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse; sie variirt aber mit der Temperatur und wird ferner, mehr oder weniger, durch die Natur, wie auch durch die Menge des Lösungsmittels beeinflusst. Es muss daher bei der Angabe des specif. Drehungsvermögen von gelösten Substanzen stets auch die Temperatur und der Procentgehalt der Lösung angegeben werden. Indem man durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration den Einfluss des Lösungsmittels feststellt, kann man die wahre specifische Rotation, oder die wahre Drehungs-

constante der reinen Substanz, welche man mit  $A_D$  bezeichnet, berechnen. Das Product aus dem specif. Drehungsvermögen mit dem Moleculargewicht  $P$  dividirt durch 100 bezeichnet man als das moleculare Drehungsvermögen  $[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}$ .

Bei den krystallinischen Substanzen steht das Drehungsvermögen meistens in Zusammenhang mit der Krystallform und wird gewöhnlich durch die Existenz hemiedrischer Flächen bedingt (vgl. die Weinsäuren). Da die Activität der meisten derselben bei der Auflösung erhalten bleibt oder erst wahrnehmbar wird, so nimmt man in den Lösungen die Existenz derselben Krystallmolecüle an, welche aus einer Vereinigung mehrerer chemischer Molecüle bestehen. Da man ferner vielfach feste und auch flüssige Körper in rechts- und linksdrehender und inactiver Modification kannte, bei denen keine Verschiedenheit in der chemischen Structur nachgewiesen werden konnte, zudem die activen Modificationen meist in inactive überführbar sind — so glaubte man, dass die Activität nicht durch die chemischen Einzelmolecüle, sondern durch physikalische Molecülgruppen verursacht werde. Man nannte solche Körper physikalisch isomere. Seitdem man aber weiss, dass das Terpentingöl und der Kampher in Dampfform dasselbe specif. Drehungsvermögen besitzen wie im flüssigen resp. festen Zustande, ist es nicht länger zweifelhaft, dass die Activität auch als eine Function der chemischen Atomgruppierung erscheinen kann. Von besonderem chemischen Interesse ist in dieser Beziehung eine Hypothese von Le Bel und van't Hoff, durch welche allgemein das Drehungsvermögen mit der chemischen Structur in Beziehung gebracht wird\*).

Nach dieser Hypothese ist die Activität der Kohlenstoffverbindungen durch das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingt, d. h. von solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind — wie in



\*) Vergl. van't Hoff. Die Lagerung der Atome im Raum 1877.

Solche Substanzen können bei chemisch gleicher Structur, in Folge einer verschiedenen räumlichen Lagerung der Atome, in zwei enantiomorphen Formen auftreten, und lässt sich hieraus das optische Drehungsvermögen, wie auch das verschiedene chemische Verhalten der optischen Modificationen herleiten. In der That steht es gegenwärtig fest, dass alle activen Kohlenstoffverbindungen asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Bei der Umwandlung von activen Substanzen in andere Derivate bleibt die Activität erhalten, so lange in ihnen noch asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind; schwindet die Asymmetrie so werden die Derivate inactiv. So entsteht aus der activen Weinsäure active Aepfelsäure, während die aus beiden entstehende Bernsteinsäure inactiv ist.

Die aus inactiven Substanzen künstlich dargestellten Verbindungen sind fast immer inactiv. Erst in letzterer Zeit ist es gelungen die synthetische inactive Weinsäure in Traubensäure umzuwandeln, welche in die zwei activen Weinsäuren gespalten werden kann.

---

## Specieller Theil.

Auf Grund der chemischen Verkettung der Kohlenstoffatome und des durch dieselbe bedingten Gesamtcharakters, kann man die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen eintheilen: in die Klasse der **Fettverbindungen** und in die Klasse der **aromatischen Verbindungen**.

Die Bezeichnung der ersten Klasse leitet sich von den zu derselben gehörenden Fetten und Fettsäuren, welche zuerst näher bekannt waren, ab; bezeichnender ist es, diese Körper **Sumpfgas-** oder **Methan-Derivate** zu nennen, da dieselben sich alle von dem Methan  $\text{CH}_4$  deriviren lassen. Die Sumpfgasderivate zerfallen weiter in die gesättigten und die ungesättigten Verbindungen. In den erstern, welche man auch als **Grenzverbindungen** bezeichnet, sind die direct verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome durch je eine Affinitätseinheit mit einander verkettet (einfache Bindung); die Anzahl der noch sättigungsfähigen Affinitätseinheiten von  $n$  Kohlenstoffatomen beträgt daher  $2n + 2$  (vergl. S. 24). Die allgemeine Formel der Grenzverbindungen ist  $\text{C}_n\text{X}_{2n+2}$ , wo X die Affinitätseinheiten der direct mit Kohlenstoff verbundenen Elemente oder Gruppen bezeichnet. Die ungesättigten Verbindungen entstehen aus den gesättigten durch Austritt einer paaren Anzahl von mit Kohlenstoff gebundenen Affinitäten, und können umgekehrt wieder in letztere übergeführt werden. Je nach der Zahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten unterscheidet man die Reihen  $\text{C}_n\text{X}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{X}_{2n-2}$ ,  $\text{C}_n\text{X}_{2n-4}$  etc. (vergl. S. 25).

Die aromatischen oder Benzol-Verbindungen enthalten eine aus 6 Kohlenstoffatomen bestehende Gruppe von besonderer Structur, deren einfachste Verbindung das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  darstellt. Es erklärt sich hieraus ihre Aehnlichkeit im

Gesamttcharakter. Sie können nur ausnahmsweise durch directe synthetische Methoden aus den Methanderivaten dargestellt werden und sind gewöhnlich nicht in Grenzverbindungen  $C_nH_{2n+2}$  überführbar. Im Unterschied zu den Fettkörpern zeichnen sich die Benzolverbindungen durch ihre relativ grosse Beständigkeit aus. Sie sind meist reactionsfähiger und bilden namentlich leicht Nitrosstitutionsproducte.

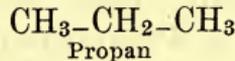
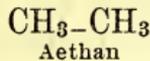
## I. Klasse.

### Fettkörper oder Methanderivate.

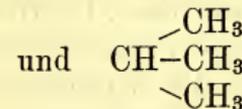
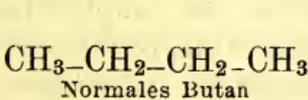
#### Kohlenwasserstoffe.

In den Kohlenwasserstoffen stellt sich die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome am einfachsten und deutlichsten dar. Sie können als die Stammsubstanzen aller anderen Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden, welche sich aus ihnen leicht durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente und Gruppen ableiten lassen.

Die einfachen Grundzüge der Verkettung der Kohlenstoffatome sind in der Einleitung dargelegt. In Folge der durch alle Thatsachen bestätigten Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs (s. S. 22) sind von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe  $C_nH_{2n+2}$ :  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$  oder

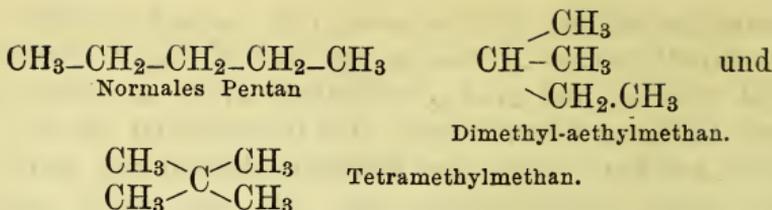


keine Isomeren möglich. Für das vierte Glied  $C_4H_{10}$  existiren zwei Structurfälle:



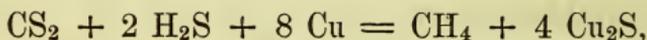
Trimethylmethan.

Für das fünfte Glied, das Pentan  $C_5H_{12}$ , sind drei Isomere möglich:

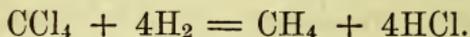


In Betreff der verschiedenen Formulirung dieser Kohlenwasserstoffe vergl. S. 53.

*Bildung der Kohlenwasserstoffe.* Die höhern Grenzkohlenwasserstoffe können aus dem Methan  $\text{CH}_4$  durch einfache synthetische Reactionen stufenweise aufgebaut werden, während sie aus den Elementen direct nicht zu erhalten sind. Das Methan selbst kann synthetisch aus Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ , welches durch directe Verbindung von Kohle und Schwefel beim Erhitzen entsteht, gewonnen werden, indem man letzteren in Dampfform mit Schwefelwasserstoff gemengt über glühendes Kupfer leitet:



oder mit Jodphosphonium  $\text{PH}_4\text{J}$  erhitzt; ferner kann Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor in Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  und dann mittelst nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) in Methan übergeführt werden:



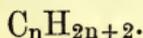
Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist nur bei der Erzeugung eines electricen Flammenbogens zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet worden; es bildet sich hierbei Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ , welches weiter durch Vereinigung mit Wasserstoff (bei Gegenwart von Platinschwarz) in Aethylen  $\text{C}_2\text{H}_4$  und Aethan  $\text{C}_2\text{H}_6$  übergeführt werden kann.

Eine allgemeine Bildungsweise der Kohlenwasserstoffe besteht in der trockenen Destillation von complicirteren Kohlenstoffverbindungen, namentlich von Holz, Braunkohle und Steinkohle. Auch die Kohlenwasserstoffe vermögen unter dem Einfluss hoher Temperaturen, so beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren, sich zu complicirteren Körpern zu condensiren, wobei freier Wasserstoff ausgeschieden wird.

So entstehen aus dem Methan  $\text{CH}_4$  die Körper:  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Benzol),  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  (Naphtalin) und andere.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung der Kohlenwasserstoffe, namentlich der Grenzreihe, bei der Einwirkung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, wie auch von Wasserdampf auf Kohleneisen.

### 1. Grenzkohlenwasserstoffe oder Aethane



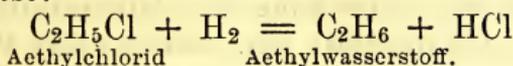
$\text{CH}_4$	Methan	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Heptan
$\text{C}_2\text{H}_6$	Aethan	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Octan
$\text{C}_3\text{H}_8$	Propan	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	Nonan
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Butan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Dekan
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Pentan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hekkaidekan
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Hexan	—	—

Eine Grenze für diese Kohlenwasserstoffe, wie überhaupt für die Zahl der sich aneinanderkettenden Kohlenstoffatome ist nicht bekannt.

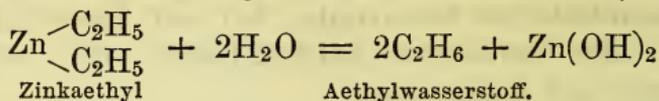
Man bezeichnete früher diese Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffverbindungen der entsprechenden einwerthigen Radicale oder Gruppen  $\text{CH}_3$  (Methyl),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Aethyl),  $\text{C}_3\text{H}_7$  (Propyl) etc. (vergl. S. 32), da sie anfangs aus den Verbindungen dieser Radicale mit andern Elementen oder Gruppen erhalten wurden. Daher die Benennungen Methylwasserstoff für Methan, Aethylwasserstoff für Aethan etc. Die zugänglichsten und zuerst bekannten Verbindungen der Gruppen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  waren ihre Hydroxylderivate oder die Alkohole, wie  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$  Aethylalkohol; es werden daher diese Gruppen auch als Alkoholradicale oder Alkyle bezeichnet.

Unter den Methoden, welche zur Ueberführung von Verbindungen der Alkyle  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe dienen, sind folgende die wichtigsten:

1) Man behandelt die Alkylhaloide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$  (welche leicht aus den Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{OH}$  zu erhalten sind) mit nascirendem Wasserstoff, indem man Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam auf die in Alkohol gelöste Substanz einwirken lässt:

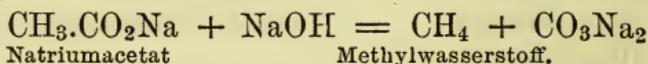


2) Man zersetzt die Zinkverbindungen der Alkyle mit Wasser oder die Quecksilberverbindungen mit Salzsäure — (vergl. Metallverbindungen der Alkoholradicale):

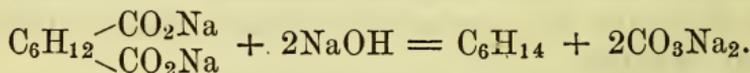


Eine bequemere Darstellungsweise besteht in der Combinirung beider Methoden: man erhitzt die Jodide der Radicale mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180°.

3) Man unterwirft der trockenen Destillation ein Gemenge der Salze der Fettsäuren (der Carboxylverbindungen der Alkyle) mit Kali- oder Natronhydrat, oder besser mit Natronkalk:

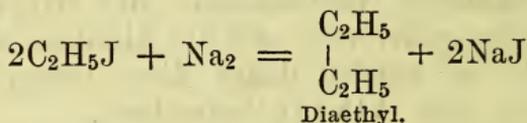


Aehnlich werden auch die zweibasischen Säuren zersetzt:

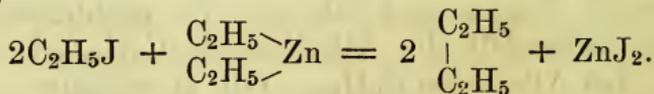


Von den nach diesen Methoden entstehenden Wasserstoffverbindungen der Radicale unterschied man die sog. freien Alkoholradicale, welche nach folgenden synthetischen Methoden erhalten werden:

1) Durch Einwirkung von Natrium (oder staubförmigem Silber oder Kupfer) auf die Bromide oder Jodide der Alkoholradicale in aetherischer Lösung:

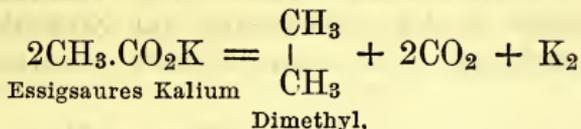


Aehnlich reagiren auch die Jodide mit den Zinkverbindungen der Alkyle:

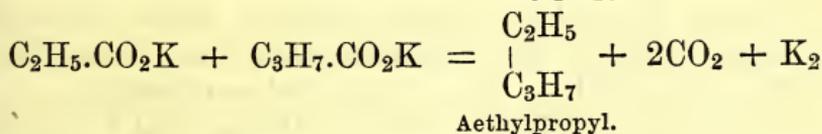
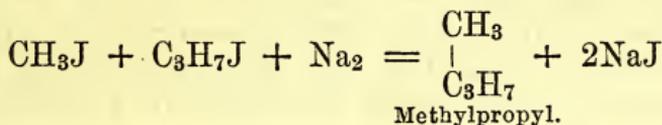


2) Durch electrolytische Zersetzung der Alkalisalze der Fettsäuren in conc. wässriger Lösung; hierbei scheidet sich, ähnlich wie bei der Zersetzung der Mineralsalze, am negativen Pole das Alkalimetall aus, welches das Wasser unter

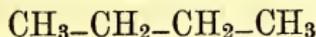
Wasserstoffausscheidung zersetzt, während am positiven Pol Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure auftreten:



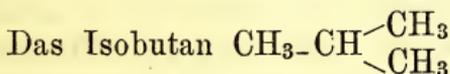
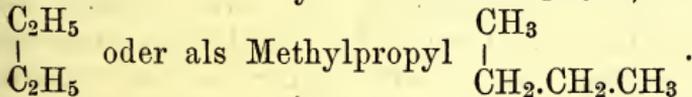
Beide synthetische Methoden verlaufen in analoger Weise, wenn man ein Gemenge der Jodide zweier verschiedener Alkoholradicale, oder der Salze zweier verschiedener Säuren anwendet:



Wir wissen jetzt, dass die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Kohlenwasserstoffe gleicher Zusammensetzung und gleicher Structur identisch sind. Dimethyl ist identisch mit Aethylwasserstoff (Aethan); Diaethyl identisch mit Methylpropyl oder mit Butylwasserstoff (Butan). Es ergibt sich dies leicht aus der Betrachtung der Structurformeln. So lässt sich das normale Butan



auffassen als Butylwasserstoff  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{H}$ , oder als Diaethyl

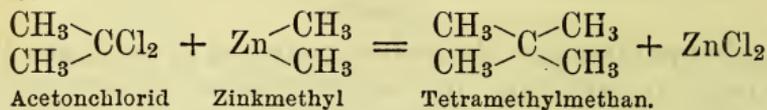


lässt sich auffassen als Isobutylwasserstoff  $\text{H}.\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$ ,

oder als Methylisopropyl  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , oder als Trimethylme-

than  $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ , u. s. w. Man kann somit alle Synthesen eines gegebenen Kohlenwasserstoffs aus seiner Structurformel ableiten.

Unter anderen synthetischen Methoden erwähnen wir noch diejenige zur Darstellung quaternärer Kohlenwasserstoffe (S. 24), welche in der Einwirkung der Zinkalkyle auf das sogen. Acetonchlorid und andere ähnlich constituirte Körper besteht:

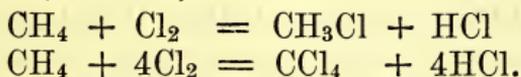


Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer, Braunkohle und Steinkohle, namentlich der wasserstoffreichen Boghead- und Cannelkohle; sie finden sich daher im Leuchtgas und in den leichten Theerölen. Fertig gebildet finden sie sich im Petroleum, welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle, vom Methan bis zu den höchsten enthält.

Die niedrigsten Glieder, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, die in Alkohol und Aether löslich sind. Die mittleren stellen farblose Flüssigkeiten dar, von schwachem charakteristischem Geruch, die in Wasser unlöslich sind, mit Alkohol und Aether aber sich mischen. Die höchsten Glieder endlich sind feste krystallinische Körper (Paraffine), die in Alkohol, leichter in Aether löslich sind. Die specif. Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Moleculargewichten zu, sind aber stets geringer als das des Wassers. Ebenso steigen die Siedepunkte mit den Moleculargewichten, und zwar beträgt die Differenz für den Unterschied von  $\text{CH}_2$ , bei gleicher Structur der Homologen, anfangs gegen  $30^\circ$ , später bei den höhern Gliedern  $25^\circ$ — $20^\circ$ . Unter den Isomeren besitzen die von normaler Structur (S. 23) die höchsten Siedepunkte; am niedrigsten sieden die quaternären Kohlenwasserstoffe. Als allgemeines Gesetz lässt sich angeben, dass mit der Anhäufung von Methylgruppen im Molecül die Siedepunkte isomerer Körper erniedrigt werden.

Die Grenzkohlenwasserstoffe sind in keiner Weise fähig, weitere Affinitäten zu binden; sie werden daher weder von Brom noch Schwefelsäure absorbirt, wodurch sie leicht von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden und ge-

trennt werden können. Ueberhaupt sind sie nur wenig reactionsfähig und sehr beständig; daher auch ihre Bezeichnung als Paraffine (von *parum affinis*). Durch rauchende Salpetersäure, wie auch durch Chromsäure werden sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen; beim Erhitzen aber verbrennen sie meist direkt zu Kohlendioxyd und Wasser. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bilden sie Substitutionsproducte (s. S. 73):

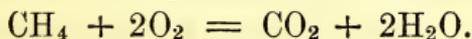


Vermittelst dieser Produkte können sie dann leicht in andere Derivate übergeführt werden.

**Methan**  $\text{CH}_4$  (Methylwasserstoff) bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen und entwickelt sich daher in Sümpfen (Sumpfgas) und in Kohlengruben (Grubengas), in denen es mit Luft gemengt die schlagenden Wetter bildet. In einigen Gegenden, so bei Baku im Kaukasus und in den Petroleumdistricten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde. Auch im Leuchtgas ist es in beträchtlicher Menge enthalten.

Die Synthese des Methans aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$  wurde S. 50 erwähnt. Am bequemsten erhält man es durch Erhitzen von essigsäurem Natrium mit 2 Th. Natronkalk in einer gläsernen Retorte:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_3\text{Na}_2$ .

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas, das durch starken Druck und Kälte verdichtet werden kann; die Gasdichte beträgt 8 (oder 0,5598, Luft = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme und bildet mit Luft explodirbare Gemenge:

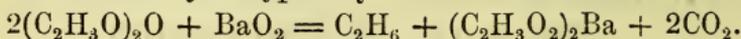


1 Volum 2 Volum 1 Volum 2 Volum.

Bei andauerndem Durchleiten electricischer Funken wird es in Kohle und Wasserstoff zersetzt. Mit 2 Vol. Chlor gemengt explodirt es im directen Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle ( $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{C} + 4\text{HCl}$ ); in zerstreutem Licht bilden sich die Substitutionsproducte  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ .

**Aethan**  $C_2H_6$  (Aethylwasserstoff, Dimethyl) ist ein farb- und geruchloses Gas, das sich bei  $4^\circ$  unter dem Druck von 46 Atm. verdichtet. Seine Bildungsweisen aus  $C_2H_5J$ ,  $(C_2H_5)_2Zn$ , ferner aus  $CH_3J$  und  $CH_3.CO_2K$  entsprechen den angegebenen allgemeinen Methoden.

Zur Darstellung von Aethan zersetzt man Zinkaethyl mit Wasser. Bequemer erhält man es durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Baryumhyperoxyd:

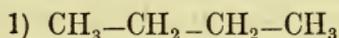


Die aus ihren Derivaten erschlossene Identität der nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Aethane wird auch durch ihre gleiche Verbrennungswärme bestätigt (Ber. 14, 501).

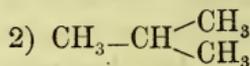
In Wasser ist das Aethan fast unlöslich; Alkohol löst gegen 1,5 Volume. Mit dem gleichen Volum Chlor gemengt bildet es im zerstreuten Licht Chloraethan  $C_2H_5Cl$ ; bei überschüssigem Chlor entstehen höhere Substitutionsproducte.

**Propan**  $C_3H_8$ , Methylaethyl, findet sich im rohen Petroleum gelöst und wird am bequemsten durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die beiden Jodpropane  $C_3H_7J$  erhalten. Es ist ein Gas, das unter  $17^\circ$  flüssig wird. Alkohol löst gegen 6 Volume.

**Butane**  $C_4H_{10}$  (Quartane). Nach den Regeln der chemischen Structur entsprechen dieser Formel zwei Isomere:



Normales Butan

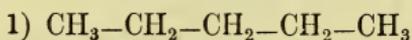


Trimethylmethan.

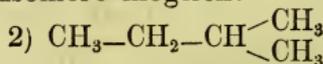
1) Das normale Butan (oder Diaethyl, oder Methylpropyl, S. 53) kommt im rohen Petroleum vor und wird synthetisch durch Einwirkung von Zink oder Na auf Aethyljodid  $C_2H_5J$  erhalten. Es condensirt sich unter  $0^\circ$  zu einer Flüssigkeit, die bei  $+1^\circ$  siedet.

2) Das Trimethylmethan oder Methylisopropyl, auch Isobutan genannt, ist aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols  $(CH_3)_3CJ$  durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhalten worden. Es wird erst bei  $-17^\circ$  flüssig.

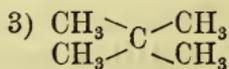
**Pentane**  $C_5H_{12}$ . Es sind deren 3 Isomere möglich:



Normales Pentan  
Siedp.  $38^\circ$ .



Dimethyl-aethylmethan  
Siedp.  $30^\circ$ .



Tetramethylmethan  
Siedp.  $10^\circ$ .

1) Das normale Pentan findet sich im Petroleum und im leichten Theeröl der Cannelkohle, ist aber noch nicht synthetisch erhalten worden. Es ist eine bei 37—39° siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,626 bei 17°.

2) Das Isopentan ist ebenfalls im Petroleum enthalten und wird aus dem Jodid des Gährungs-Amylalkohols erhalten. Eine bei 30° siedende Flüssigkeit vom sp. Gewicht 0,638 bei 14°.

3) Das Tetramethylmethan (quaternäres Pentan) wird durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodid des tertiären Butylalkohols  $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$  oder auf das sog. Acetonchlorid  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CCl}_2$  erhalten (vergl. S. 54). Es ist eine bei 9,5° siedende Flüssigkeit, welche bei -20° zu einer weissen Masse erstarrt. Die Anhäufung von Methylgruppen erniedrigt stets den Siedepunkt, bewirkt aber auch das leichtere Uebergehen in den festen Zustand — erhöht den Schmelzpunkt.

**Hexane**  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Es sind deren fünf Isomere möglich:

- |  |   |
|--|---|
| 1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   | 2) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$       |
| Normales Hexan<br>Dipropyl Siedp. 71°  | Propyl-dimethyl-methan<br>Propyl-isopropyl Siedp. 62°   |
| 3) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \text{CH} - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ | 4) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix}$ |
| Diisopropyl Siedp. 58°   | Methyl-diaethyl-methan  |
| 5) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$                       |   |
| Trimethyl-aethylmethan Siedp. 43—48°   |   |

von denen 4 Isomere näher bekannt sind. Unter ihnen sei das normale Hexan erwähnt, welches sich im Petroleum findet und künstlich durch Einwirkung von Natrium auf normales Propyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , durch Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd (S. 52), ferner aus Hexyljodid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$  (aus Mannit) mittelst nasc. Wasserstoff erhalten worden ist. Es siedet bei 71,5° und hat das specif. Gew. 0,663 bei 17°.

**Heptane**  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . Von den 9 möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt.

Das normale Heptan  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  ist im Petroleum und im Theeröl der Cannelkohle enthalten und bildet zugleich mit Octan den Hauptbestandtheil des käuflichen Ligroins. Es entsteht bei der Destillation der Azelaensäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$  mit Baryumoxyd. Siedet bei 99°; sp. Gew. 0,6967 bei 19°.

Von den höheren, künstlich dargestellten Homologen seien erwähnt:

Das normale Octan  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  findet sich im Petroleum und wird synthetisch aus normalem Butyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  er-

halten (daher Dibutyl). Es siedet bei  $125^{\circ}$ ; spec. Gewicht 0,718 bei  $0^{\circ}$ .

Das normale Dioctyl  $C_{16}H_{34}$ , aus normalem Octyljodid mit Natrium und durch Destillation von Quecksilberoctyl  $Hg(C_8H_{17})_2$  entstehend, bildet perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei  $21^{\circ}$  und siedet bei  $278^{\circ}$ .

Die Grenzkohlenwasserstoffe, namentlich die höhern Glieder, sind im Petroleum und in den durch Destillation von Torf, Braunkohle, Steinkohle entstehenden Theerölen enthalten. Um sie in reinem Zustande abzuscheiden, behandelt man das rohe Petroleum oder die leichten Theeröle mit conc. Schwefelsäure, welche die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie  $C_nH_{2n}$  und die der Benzolreihe (im Theeröl), auflöst und andere organische Substanzen zerstört. Das abgeschiedene Oel wird weiter mit rauchender Salpetersäure und mit Natronlauge behandelt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und über metallischem Natrium fractionirt. Man erhält so eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen. Aus der von  $0^{\circ}$  bis gegen  $130^{\circ}$  siedenden Fraction sind 2 Reihen von Kohlenwasserstoffen abgeschieden worden, von denen die der ersten Reihe normale Structur besitzen:

$C_4H_{10}$	$0^{\circ}$	—	—
$C_5H_{12}$	$38^{\circ}$	$C_5H_{12}$	$30^{\circ}$
$C_6H_{14}$	$71^{\circ}$	$C_6H_{14}$	$61^{\circ}$
$C_7H_{16}$	$98^{\circ}$	$C_7H_{16}$	$91^{\circ}$
$C_8H_{18}$	$125^{\circ}$	$C_8H_{18}$	$118^{\circ}$

Aus den höheren Fractionen sind abgeschieden worden:

	Siedepunkte	sp. Gew. geg. $18^{\circ}$
$C_9H_{20}$	$136-138^{\circ}$	0,741
$C_{10}H_{22}$	$158-162^{\circ}$	0,757
$C_{11}H_{24}$	$180-182^{\circ}$	0,766
$C_{12}H_{26}$	$198-200^{\circ}$	0,778
$C_{13}H_{28}$	$218-220^{\circ}$	0,796
$C_{14}H_{30}$	$236-240^{\circ}$	0,809
$C_{15}H_{32}$	$258-262^{\circ}$	0,825
$C_{16}H_{34}$	gegen $280^{\circ}$	—

Die Structur dieser Kohlenwasserstoffe ist nicht bekannt.

Das Petroleum oder Steinöl (Naphta) ist entweder das Product einer durch die Erdwärme bewirkten trockenen Destillation von Kohlenlagern, oder vielleicht durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohleneisen entstanden. Es findet sich in der oberen Erdschicht sehr verbreitet — so in Italien, Ungarn, Galizien, und in bedeutenden Mengen in der Krim und im Kaukasus (an der Küste des Caspischen Meeres). In besonders grosser Menge wird es vermitteltst Bohrlöcher in Nordamerika (in Pensylvanien und Canada) gewonnen. Im rohen Zustande bildet es eine dicke, ölige Flüssigkeit von brauner Farbe mit grünlichem Reflex. An der Luft verliert es die flüchtigeren Bestandtheile, wird dick und bildet zuletzt den Asphalt. Die verschiedenen Petroleumarten weisen grosse Verschiedenheiten auf. Das pensylvanische Petroleum besteht hauptsächlich aus den Grenzkohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$ , das kaukasische (aus Baku) dagegen enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , Wasserstoffadditionsproducte der Benzolkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  (siehe diese). In Folge dessen besitzen die einzelnen Fractionen des Petroleums von Baku höhere specif. Gewichte und grössere Leuchtkraft, als die gleichsiedenden Fractionen des pensylvanischen Petroleums. Diese Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  werden durch conc. Salpetersäure gelöst und in Nitroproducte der Benzolkohlenwasserstoffe verwandelt (Ber. 13, 1818).

Das amerikanische Rohpetroleum hat ein specif. Gewicht von 0,8—0,92 und destillirt von 30—360° und höher über. Durch fractionirte Destillation wurden aus ihm verschiedene technisch verwerthbare Producte gewonnen: Petroleumäther mit dem sp. Gewicht 0,665—0,67, destillirt gegen 50—60° und besteht aus Pentan u. Hexan; Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzin des Steinkohlentheers zu verwechseln, hat ein sp. Gewicht von 0,68—0,72, destillirt gegen 70—90° und besteht aus Hexan und Heptan; Ligroïn von 90—120° siedend, besteht wesentlich aus Heptan und Octan; Brennpetroleum oder raffinirtes Petroleum, auch Kerosin genannt, siedet von 150—300° und zeigt ein specif. Gewicht von 0,78—0,82. Die höher siedenden Fractionen finden als Schmieröle (Vulcanöl, lubricating oil) Anwendung.

Ganz ähnliche Fractionen werden aus dem Theeröle ab-  
geschieden, welches durch trockene Destillation von Cannel-  
kohle (in Schottland) und von Schweelkohle (in der Provinz  
Sachsen) gewonnen wird; die aus letzteren erhaltenen Brenn-  
öle führen meist den Namen Photogen und Solaröl.  
Ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesen  
Theerölen grosse Mengen von festen Paraffinen.

Unter dem Namen Paraffin bezeichnet man gewöhnlich  
die höchstsiedenden (über  $300^{\circ}$ ), festen Kohlenwasserstoffe,  
welche durch Destillation des aus Torf, Braunkohle und bitu-  
minösem Schiefer gewonnenen Theeres erhalten werden. In  
geringer Menge finden sie sich im amerikanischen Petroleum,  
in beträchtlicher Menge im Petroleum von Baku. In freiem  
festem Zustande bilden sie die Erdwachsarten: Ozokerit (in  
Galizien und Rumänien), Neftigil (in Baku). Zur Reini-  
gung werden die Rohparaffine mit conc. Schwefelsäure,  
welche die harzigen Bestandtheile zerstört, behandelt und  
dann nochmals destillirt. Direct, ohne Destillation, ge-  
bleichter Ozokerit führt den Namen Ceresin. Leichtflüssige  
Paraffine, zwischen  $30-40^{\circ}$  schmelzend, werden Vaseline  
genannt und finden als Salbenkörper Anwendung.

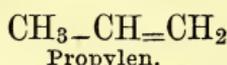
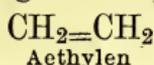
In reinem Zustande bilden die Paraffine eine weisse, durch-  
scheinende, blättrig krystallinische Masse, die in Aether und  
heissem Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt der ver-  
schiedenen Paraffinarten liegt zwischen  $45^{\circ}$  und  $70^{\circ}$ . Sie  
bestehen hauptsächlich aus einem Gemenge von über  $300^{\circ}$   
siedenden Grenzkohlenwasserstoffen, scheinen aber auch  
Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_nH_{2n}$  zu enthalten. In chemi-  
scher Beziehung ist das Paraffin äusserst beständig und wird  
von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Bei der Ein-  
wirkung von Chlor auf geschmolzenes Paraffin entstehen  
Substitutionsproducte.

## 2) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$

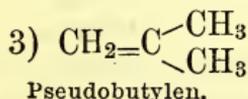
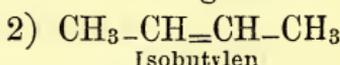
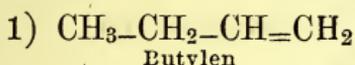
### Alkylene oder Olefine.

$C_2H_4$	Aethylen	$C_6H_{12}$	Hexylene
$C_3H_6$	Propylen	$C_7H_{14}$	Heptylene
$C_4H_8$	Butylene	$C_{16}H_{32}$	Ceten
$C_5H_{10}$	Amylene	$C_{30}H_{36}$	Melen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Ihre allgemeine Structur ist eine derartige, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitäts-einheiten mit einander verbunden sind — durch doppelte Bindung (vergl. S. 27) :



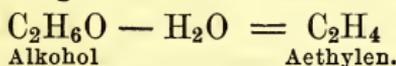
Für das dritte Glied sind 3 Structurfälle möglich:



Von der Formel  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  sind fünf Isomere möglich u. s. w.\*).

Die wichtigsten allgemeinen Methoden zur Bildung dieser Kohlenwasserstoffe sind folgende:

1) Man destillirt die einwerthigen Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{OH}$  mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, und Phosphorsäure- oder Borsäure-anhydrid, wobei denselben 1 Mol. Wasser entzogen wird:



Besonders leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole. Die höheren Alkohole, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, erleiden eine derartige Zersetzung schon beim Erhitzen; so entsteht beim Destilliren des Cetylalkohols  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$  Ceten  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ .

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole entstehen zuerst als intermediäre Producte saure Ester der Schwe-

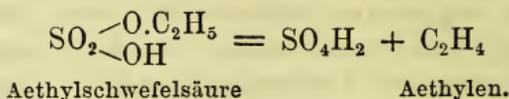
\*) Hierbei wird vorausgesetzt, dass eine einfache ringförmige Verkettung von 3, 4 und 5 Atomen Kohlenstoff, wie in  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ ,

nicht existirt (vergl. Trimethylen, S. 87). Eine solche erscheint erst möglich bei einer Kette von 6 Atomen Kohlenstoff, wie im

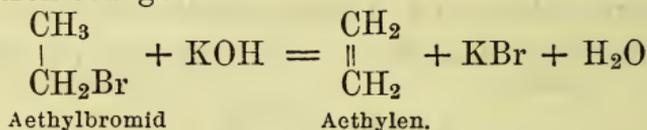
Benzolhexahydriür  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \qquad | \qquad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  und in dessen Derivaten. Diese

Körper zeigen aber, obgleich ihnen ebenfalls die Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  zukommt, ganz andere Eigenschaften als die Alkylene und werden bei den Benzolderivaten abgehandelt werden.

felsäure — die sog. Aetherschwefelsäuren (siehe diese), welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  zerfallen:

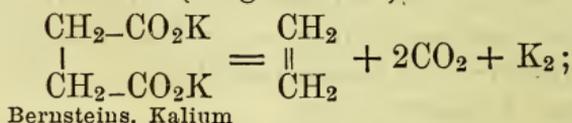


2) Man erwärmt die aus den Alkoholen leicht zu erhaltenden Halogenderivate  $C_nH_{2n+1}Cl$  mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung:



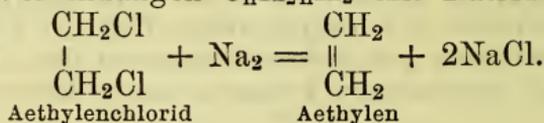
Auch bei dieser Reaction zerfallen die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Haloätherivate (namentlich die Jodide) besonders leicht.

3) Man unterwirft der Electrolyse ein Alkalisalz der zweibasischen Säuren (vergl. S. 52):



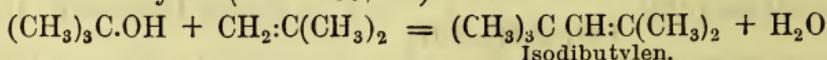
die Reaction ist ganz der Bildung der Dialkyle aus den einbasischen Fettsäuren analog (s. S. 53).

4) Ferner entstehen die Olefine beim Erhitzen einiger Dihalogen-Verbindungen  $C_nH_{2n}X_2$  mit Natrium:



Synthetisch können die Olefine nach ähnlichen Methoden dargestellt werden, wie die Grenzkohlenwasserstoffe (s. S. 52).

Bemerkenswerth ist die Bildung von höheren Alkylenen bei der Zusammenwirkung der niederen Glieder mit tertiären Alkoholen oder Alkyljodiden. So entsteht aus tertiärem Butylalkohol und Isobutylene unter Mitwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure Isodibutylene (Ann. 189, 65):

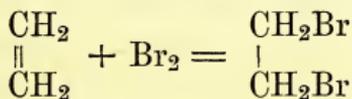


Schliesslich entstehen die Olefine, neben den Grenzkohlenwasserstoffen, bei der trockenen Destillation vieler compli-

cirter Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und in den Theerölen enthalten.

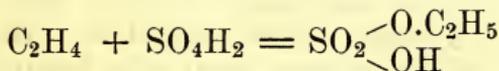
Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren aetherische Flüssigkeiten, während die höheren (von  $C_{16}H_{32}$  an) feste Körper bilden. Ihre Siedepunkte liegen meistens um einige Grad höher als die der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe.

Als ungesättigte Verbindungen vermögen die Olefine direct zwei einwerthige Atome oder Gruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. So verbinden sie sich direct mit Chlor, Brom und Jod:



zu ölartigen Flüssigkeiten; daher auch die Bezeichnung des Aethylens als ölbildendes Gas und der ganzen Reihe als Olefine. Mit Brom reagiren die flüssigen Olefine äusserst heftig; man muss sie daher stark abkühlen und mit Aether verdünnen.

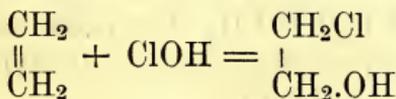
Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie absorbirt unter Bildung von Aetherschwefelsäuren:



Die Absorption findet häufig nur bei höherer Temperatur statt.

Ebenso vereinigen sie sich direct mit HCl, HBr und besonders leicht mit HJ (vergl. S. 74).

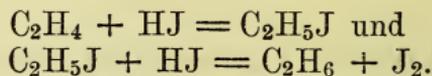
Mit wässriger unterchloriger Säure bilden sie die sogenannten Chlorhydrine:



Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder Natriumamalgam) können sie in die Grenzkohlenwasserstoffe übergeführt werden:

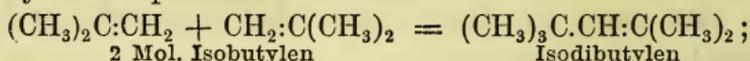


Aehnlich wirkt auch concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen; das zuerst gebildete Jodid wird durch ein zweites Mol. HJ reducirt:



*Polymerisation der Olefine.* Durch Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure, von Chlorzink, Fluorbor und anderen Substanzen erleiden viele Olefine schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisirung durch Verkettung mehrerer Molecüle. So entstehen aus dem Isoamylen  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ : Diisoamylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , Triisoamylen  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  etc. Aehnlich verhalten sich auch Propylen und Butylen; dagegen wird Aethylen weder durch Schwefelsäure noch Fluorbor condensirt. Die hierbei entstehenden Polymeren verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen und vermögen direct 2 Affinitäten zu binden.

Die Art und Weise der Verkettung der Kohlenstoffatome bei der Polymerisation ist wahrscheinlich durch die verschiedene Structur der Alkylene beeinflusst. Die Bildung und Structur des aus dem Isobutylen unter dem Einfluss von Schwefelsäure entstehenden Isodibutylen entspricht den Formeln



es entsteht hiebei wahrscheinlich als Zwischenproduct tertiärer Butylalkohol, welcher sich dann mit einem zweiten Molecül Isobutylen zu Isodibutylen condensirt (vergl. S. 62).

Während das Aethylen nicht verändert wird, polymerisiren sich seine Substitutionsproducte meist sehr leicht (s. S. 80).

Durch Kaliumpermanganat- und Chromsäurelösung werden die Olefine oxydirt, und zwar in der Weise, dass zuerst eine Spaltung der Molecüle am Orte der doppelten Bindung stattfindet (Ann. 197, 255) und die beiden Componenten weiter zu Säuren oder Ketonen oxydirt werden. So entsteht aus dem Butylen  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$  Propionsäure und Ameisensäure, aus dem Tetramethylaethylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$  aber 2 Molecüle Aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

Das erste Glied der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , das **Methylen**  $\text{CH}_2$ , ist nicht existenzfähig, da der Kohlenstoff gegen Wasserstoff stets vierwerthig wirkt. Bei allen Reactionen, wo seine Bildung zu erwarten wäre, so bei der Einwirkung von Kupfer auf Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,

entsteht nicht freies Methylen, sondern die Polymeren: Aethylen  $C_2H_4$ , Propylen  $C_3H_6$  etc.

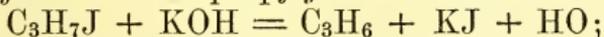
**Aethylen**  $C_2H_4$  (ölbildendes Gas) entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich daher im Leuchtgas (gegen 6<sup>o</sup>/<sub>0</sub>). Man erhält es am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol.

Man mengt 1 Volum 80<sup>o</sup>/<sub>0</sub> Alkohols mit 6 Vol. englischer Schwefelsäure, lässt das Gemenge einige Zeit stehen, und erhitzt dann in einem geräumigen Kolben auf dem Sandbade; Zusatz von Sand verhindert das lästige Aufschäumen. Das entwickelte Gas wird durch eine Waschflasche mit Kalilauge geleitet, um es von  $SO_2$  und  $CO_2$  zu befreien, und dann über Wasser aufgefangen (Ann. 192, 244).

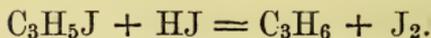
Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem süßlichen Geruch; sein specif. Gewicht beträgt 14 ( $H=1$ ). In Wasser ist es nur wenig löslich; Alkohol und Aether lösen gegen 2 Vol. Bei 0<sup>o</sup> wird es durch den Druck von 42 Atmosphären verflüssigt. Es brennt mit helleuchtender Flamme, indem es anfangs in  $CH_4$  und Kohle zerfällt. Auch in Chlorgas brennt es mit stark russender Flamme; ein Gemenge von Aethylen und Chlor brennt angezündet langsam ab. Mit Sauerstoff (3 Vol.) bildet es ein stark explosives Gemenge.

Es verbindet sich sehr leicht mit Chlor, Brom und Jod in alkoholischer Lösung. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von  $C_2H_5J$  absorbirt. Mit  $H_2$  verbindet es sich unter der Einwirkung von Platinmohr zu  $C_2H_6$  schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Schwefelsäure vereinigt es sich bei mittlerer Temperatur nur bei andauerndem Schütteln; schnell und vollständig aber findet die Absorption bei 160—174<sup>o</sup> statt. Kocht man die entstandene Lösung von Aethylschwefelsäure mit Wasser, so entsteht Alkohol. Mit übermangansaurem Kalium oxydirt, liefert es Oxalsäure und Ameisensäure; mit Chromsäure entsteht Aldehyd.

**Propylen**  $C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2$  entsteht aus vielen Substanzen, so aus Amylalkohol, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Man gewint es durch Erwärmen von Propyljodid und Isopropyljodid mit alkoholischem Kali:



oder durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) oder von Jodwasserstoff auf Allyljodid:

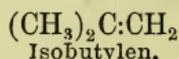
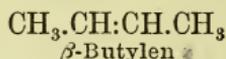
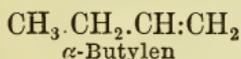


Darstellung. 1) Ein Gemenge von 80 Gr. Isopropyljodid, 50 Gr. 95 % Alkohols und 50 Gr. KOH wird auf dem Wasserbade erwärmt; schon bei 40°—50° entweicht ein gleichförmiger Strom von Propylen. 2) Man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig oder besser in Alkohol auf granulirtcs Zink fließen.

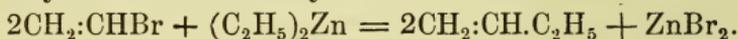
Das Propylen ist ein Gas, das durch starken Druck verflüssigt wird. Es verbindet sich direct mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung von Isopropylschwefelsäure und polymeren Propylenen  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ . Concentrirte HJ-Säure löst es unter Bildung von Isopropyljodid:



Butylene  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Der Theorie nach sind 3 Isomere möglich:



1)  $\alpha$ -Butylen, normales Butylen, entsteht aus normalem Butyljodid  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{J}$  mittelst alkoh. Kali; ferner aus Bromäthylen und Zinkaethyl:



Verdichtet sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei -5° siedet. Mit HJ-Säure verbindet es sich zu secundärem Butyljodid  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CHJ.CH}_3$ ; sein Bromid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  siedet bei 66°.

2)  $\beta$ -Butylen, Pseudobutylen, entsteht aus secundärem Butyljodid (s. oben) mit alkoh. Kali oder Quecksilbercyanid; ferner (neben Isobutylen) aus Isobutylalkohol, wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet. Es siedet bei +1° und erstarrt in der Kälte. Mit HJ-Säure verbindet es sich wieder zu secundärem Butyljodid. Sein Bromid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  siedet bei 159° und bildet mit alkoh. Kali das Crotylen  $\text{CH}_3\text{.C:C.CH}_3$  (S. 72).

3) Isobutylen entsteht aus Isobutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{J}$  und Tertiärbutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CJ.CH}_3$  mit alkoh. Kali; ferner aus Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{.OH}$  beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure, wobei zugleich Pseudobutylen gebildet wird (Ber. 13, 2395 u. 2404). Es siedet bei -6° und löst sich in Schwefelsäure (mit  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser verdünnt) zu Butylschwefelsäure, welche beim Kochen mit Wasser Trimethylcarbinol giebt. Durch conc. HJ-Säure wird es unter Bildung von Tertiärbutyljodid absorbirt. Sein Bromid siedet bei 149°.

Erwärmt man Isobutylen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (gleiche Volume), so entsteht das Isodibutylen  $(\text{CH}_3)_3\text{C.CH:C(CH}_3)_2$ , welches bei 130° siedet (vergl. S. 64).

Amylene  $C_5H_{10}$ . Der Theorie nach sind 5 Isomere möglich:

1)  $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$   $\alpha$ -Amylen, Normalpropylaethylen

2)  $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$   $\beta$ -Amylen, Aethylmethylaethylen.

3)  $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} CH.CH:CH_2$

$\alpha$ -Isoamylen, Isopropylaethylen

4)  $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} C:CH.CH_3$

$\beta$ -Isoamylen, Trimethylaethylen.

5)  $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array} C:CH_2$

$\gamma$ -Amylen, unsym. Aethylmethylaethylen.

1)  $\alpha$ -Amylen  $C_3H_7.CH:CH_2$  (normales Amylen, Propylaethylen) ist noch nicht in reinem Zustande bekannt; es scheint den Theil des gew. Amylens (s. unten) zu bilden, welcher in Schwefelsäure nicht löslich ist, gegen  $37^\circ$  siedet und durch  $MnO_4K$ -Lösung wesentlich zu Buttersäure und Ameisensäure oxydirt wird (Ann. 197, 253). Mit HJ verbindet es sich zu dem Jodid  $C_3H_7.CHJ.CH_3$ , das bei  $144^\circ$  siedet.

2)  $\beta$ -Amylen  $C_2H_5.CH:CH.CH_3$  (sym. Aethylmethylaethylen) entsteht aus dem bei  $145^\circ$  siedenden Jodid des Diaethylcarbinols  $C_2H_5.CHJ.C_2H_5$ . Es siedet bei  $36^\circ$  und verbindet sich mit HJ zu demselben Jodid wie  $\alpha$ -Amylen. Sein Bromid  $C_5H_{10}Br_2$  siedet bei  $178^\circ$ .

3)  $\alpha$ -Isoamylen  $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$  (Isopropylaethylen) entsteht neben  $\gamma$ -Amylen aus dem Jodid des Gährungsamylalkohols (siehe diesen) durch alkoh. Kalilösung (Ann. 190, 351). Man erhält ein bei  $23-27^\circ$  siedendes Gemenge dieser beiden Amylene. Schüttelt man dasselbe in der Kälte mit  $H_2SO_4$  (mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser verdünnt), so löst sich das  $\gamma$ -Amylen auf, während  $\alpha$ -Isoamylen unverändert bleibt (gegen 60% des Gemenges). Ebenso wird durch Einwirkung von HJ (oder HBr) auf das Gemenge bei  $-20^\circ$  das  $\gamma$ -Amylen in ein Jodid verwandelt, während  $\alpha$ -Isoamylen unverändert bleibt.

Das Isoamylen siedet bei  $21,1^\circ-21,3^\circ$ . Es verbindet sich in der Kälte (unter  $0^\circ$ ) nicht mit  $H_2SO_4$ , HJ oder HBr. Bei mittlerer Temperatur verbindet es sich allmählig mit HJ, HBr und HCl zu Derivaten des Methylisopropylcarbinols  $(CH_3)_2CH.CHX.CH_3$ .

4)  $\beta$ -Isoamylen  $(CH_3)_2C:CH.CH_3$  (Trimethylaethylen) entsteht aus den Jodiden des Methylisopropylcarbinols  $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$  und des Dimethylaethylcarbinols  $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$ . Es siedet bei  $36-38^\circ$ . Verbindet sich bei gew. Temperatur mit HJ wieder zu dem Jodid  $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$ . Mit  $H_2SO_4$  verbindet es sich leicht in der Kälte zu der Aetherschwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser Dimethylaethylcarbinol bildet  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3$ .

Das  $\beta$ -Isoamylen bildet den Hauptbestandtheil des gew. Amylens, welches durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Zinkchlorid erhalten wird (vgl. Ann. 190, 332).

Das gegen 25—40° siedende Product ist ein Gemenge von  $\beta$ -Isoamylen (gegen 50%) mit Pentan (gegen 29° siedend) und enthält wahrscheinlich noch  $\gamma$ -Amylen, wie auch  $\alpha$ -Amylen. Schüttelt man das Rohamylen in der Kälte (bei —20°) mit Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{2}$ —1 Volum Wasser verdünnt ist, so löst sich das  $\beta$ -Isoamylen (und etwa vorhandenes  $\gamma$ -Amylen) zu Amylschwefelsäure, welche Dimethylaethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  bildet. Das ungelöste Oel enthält hauptsächlich Pentan und  $\alpha$ -Amylen, das mit  $\text{M}_n\text{O}_4\text{K}$  oxydirt Buttersäure und Ameisensäure bildet (s. S. 67). Schüttelt man das gew. Rohamylen, ohne zu kühlen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser verdünnt), so entstehen polymere Amylene: Diamylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , bei 156° siedend, Triamylen  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  bei 240—250°, Tetramylen gegen 360° siedend. Dieselben sind ölige Flüssigkeiten, die sich mit Brom verbinden.

5)  $\gamma$ -Amylen  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}:\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , unsym. Methylaethylaethylen, ist in den Rohamylen enthalten (gegen 40%), welches aus dem Jodide des Gährungsamylalkohols gewonnen wird (siehe oben 3), desgleichen wahrscheinlich auch in dem gew. Amylen. Es entsteht wahrscheinlich aus dem im Gährungsamylalkohol enthaltenen activen Alkohol  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , ist aber selbst inactiv. Da es sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HJ schon in der Kälte leicht vereinigt, so konnte es nicht isolirt werden. Die aus ihm entstehende Aetherschwefelsäure und das Jodid bilden beide tertiären Amylalkohol. Das Jodid des activen Amylalkohols giebt ein bei 31° siedendes Amylen (Le Bel), das wahrscheinlich reines  $\gamma$ -Amylen ist. Mit HCl bildet es das Chlorid  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CCl}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , bei 87° siedend, welches mit alkoh. Kalilauge  $\beta$ -Isoamylen giebt.

Die höheren, in zahlreichen Isomeren existirenden Alkylene sind nur wenig untersucht. Einige derselben sind bei den entsprechenden Alkoholen, aus denen sie nach den allgemeinen Methoden gebildet werden, erwähnt.

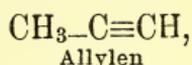
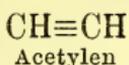
Von den höchsten Homologen seien genannt: Ceten  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ ; aus Cetylalkohol durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und aus Cetylchlorid erhalten, siedet gegen 274°. Ceroten  $\text{C}_{27}\text{H}_{54}$  entsteht durch Desillation von chinesischem Wachs und bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei 58° schmilzt. Melen  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$ , aus gew. Wachs, schmilzt bei 62°.

3. Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ 

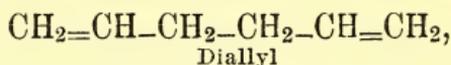
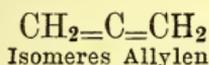
## Acetylenreihe.

$C_2H_2$	Acetylen	$C_3H_4$	Valerylen
$C_3H_4$	Allylen	$C_6H_{10}$	Hexoylen
$C_4H_6$	Crotonylen	—	—

Für diese um 4 Atome Wasserstoff von der Grenzreihe  $C_nH_{2n+2}$  abstehenden Kohlenwasserstoffe sind zwei ganz verschiedene Structurarten möglich. In der einen Reihe findet eine dreifache Bindung zweier benachbarter Kohlenstoffatome statt:

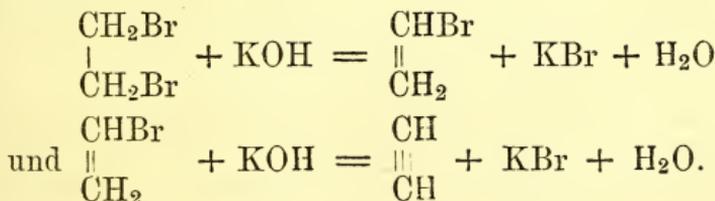


während in der andern Reihe zweimal eine doppelte Bindung vorkommt:



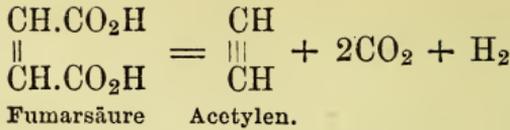
Diese Verschiedenheit der Structur äussert sich sehr prägnant in einem verschiedenen chemischen Verhalten, indem nur die Körper der ersten Reihe (mit der Gruppe  $\equiv CH$ ), welche man als wahre Acetylene bezeichnen kann, die Fähigkeit besitzen mit Kupfer und Silber Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff der Gruppe  $\equiv CH$  durch Metalle vertreten ist.

Die Bildungsweisen der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind ganz ähnliche wie die der Aethylenreihe. Man erhält sie durch Erhitzen der Halogenverbindungen  $C_nH_{2n-1}X$  (die den Alkoholen der Allylreihe entsprechen) und  $C_nH_{2n}X_2$  mit alkoholischem Kali; im letzteren Falle verläuft die Reaction in zwei Phasen:



In Betreff der Gesetzmässigkeit des Austrittes von Halogenwasserstoff bei den höhern Homologen vergl. Ber. X, 2058.

Ferner entstehen sie bei der Electrolyse ungesättigter Säuren (vergl. S. 62):

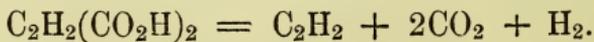


Als ungesättigte Verbindungen zweiten Grades sind die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  befähigt, noch 4 Affinitätseinheiten zu addiren. Sie vereinigen sich daher direct mit 1 und mit 2 Molecülen der Halogene und Halogenwasserstoffe; so bildet Acetylen:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ . Durch Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Aetherschwefelsäuren und gleichzeitiger Condensation absorbirt. Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie in die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  über.

Besonders charakteristisch für die wahren Acetylene (s. oben) ist ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und Kupferoxydulsalzen, feste krystallinische Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure wieder die Acetylene regenerirt werden. Es beruht hierauf ein bequemes Verfahren, die Acetylene von andern Gasen abzuscheiden und rein darzustellen.

Aehnlich den Alkylenen (S. 64) zeigen die Acetylene die Fähigkeit sich zu condensiren, wobei häufig Körper gebildet werden, die zur Benzolklasse gehören. So entsteht aus Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  in der Rothgluth Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , aus Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4$  bei Einwirkung von Schwefelsäure Mesitylen  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  (Trimethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ), aus Crotonylen  $\text{C}_4\text{H}_6$  Hexamethylbenzol  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (s. S. 72).

Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  entsteht bei der Einwirkung von Glühhitze (so beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren) auf viele Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Methan, Aethylen. Es findet sich daher im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es verursacht. Seine directe Synthese aus Kohlenstoff und Wasserstoff ist S. 50 erwähnt; ferner wird es bei der Zersetzung von Kohlenstoffcalcium durch Wasser gebildet. Sehr interessant ist seine Bildung bei der Electrolyse der Alkalisalze der Fumarsäure und Maleinsäure:



Darstellung: 1) Aethylenbromid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  wird mit 2 Th. Kalihydrat und starkem Alkohol in einem Kolben erhitzt, der mit einem aufgerichteten Kühler verbunden ist. Das entweichende

Gas wird durch ammoniakalische Silberlösung geleitet, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und durch Salzsäure zersetzt (Ann. 191, 368). 2) Man lässt die Flamme eines Gasbrenners zurückschlagen, d. h. innerhalb der Röhre fortbrennen, und aspirirt die Gase durch eine Silberlösung (Apparat von Berthelot).

Das Acetylen ist ein Gas von penetrantem, eigenthümlichem Geruch, das sich bei  $+ 1^{\circ}$  unter dem Druck von 48 Atm. verflüssigt. In Wasser ist es etwas löslich, leichter in Alkohol und Aether. Es brennt mit stark russender Flamme. Seine Kupferverbindung  $C_2HCu, CuOH$  ist roth, die Silberverbindung  $C_2HAg, AgOH$  ist weiss; ihre Zusammensetzung steht jedoch noch nicht ganz fest. Beide explodiren sehr heftig beim Erhitzen. Leitet man Acetylen durch die ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so fällt ein weisser, käsiger Niederschlag  $C_2HAg, AgCl$  aus. Erhitzt man Natrium in Acetylen, so wird Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen  $C_2HNa$  und  $C_2Na_2$ .

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Ammoniak) wird das Acetylen in  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  übergeführt; auch beim Leiten von Acetylen und Wasserstoff über Platinmohr entsteht  $C_2H_6$ .

Mit Chlorgas reagirt es sehr energisch unter Verpuffung. Mit  $SbCl_5$  vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, die beim Erhitzen in Dichloräthylen  $CHCl:CHCl$  und  $SbCl_3$  zerfällt. Mit Brom vereinigt es sich zu  $C_2H_2Br_2$  und  $C_2H_2Br_4$ . Erwärmt man die erstere Verbindung mit alkoholischem Kali, so entsteht Monobromacetylen  $C_2HBr$ , ein Gas, das an der Luft entflammt. Monochloracetylen  $C_2HCl$  ist aus Dichloracrylsäure erhalten worden und bildet ein explosives Gas.

Allylen  $C_3H_4 = CH_3-C\equiv CH$  bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monochlor- oder Monobrompropylen  $CH_3.CCl:CH_2$  und beim Erhitzen von Dichloräthylchlorid  $CH_3.CCl_2.CHCl_2$  mit Natrium; ferner durch Electrolyse der Alkalisalze von Mesaconsäure und Citraconsäure. Es ist dem Acetylen sehr ähnlich. Seine Kupferverbindung ist zeisiggrün, die Silberverbindung  $C_3H_3Ag$  ist weiss. Mit Brom verbindet es sich zu den flüssigen Bromiden  $C_3H_4Br_2$  und  $C_3H_4Br_4$ ; mit 2 Moleculen der Halogenwasserstoffe vereinigt es sich zu Verbindungen  $CH_3.CX_2.CH_3$  (Seite 85).

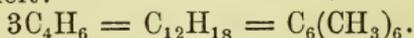
In conc. Schwefelsäure löst sich das Allylen auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so entsteht viel Aceton, beim

Destilliren der Lösung aber condensirt sich das Allylen zu einem Benzolderivat, dem Mesitylen:  $3C_3H_4 = C_9H_{12}$ .

Das **isomere Allylen**  $CH_2:C:CH_2$ , welches mit Kupfer und Silber keine Verbindung bildet, entsteht durch Electrolyse von itaconsaurem Kalium; ferner durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorpropylen  $C_3H_4Cl_2$  (aus Dichlorhydrin, siehe Glycerin) und wahrscheinlich auch aus Allyljodid. Mit Brom bildet es ein in Blättchen krystallisirendes Tetrabromid  $C_3H_4Br_4$ , das bei  $195^\circ$  schmilzt

Die höheren Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}$  werden als Crotonylene  $C_4H_6$ , Valerylene  $C_5H_8$ , Hexoylene  $C_6H_{10}$  oder als Butine, Pentine, Hexine etc. bezeichnet. Unter ihnen seien erwähnt:

Das **Crotonylen**  $CH_3:C:C:CH_3$ , Dimethylacetylen, entsteht aus dem Bromid des Pseudobutylens  $CH_3.CH:CH.CH_3$  durch Einwirkung von alkoh. Kali, und bildet eine stark riechende Flüssigkeit, die bei  $18^\circ$  siedet. Schüttelt man dieses Crotonylen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure (mit  $\frac{1}{3}$  Th. Wasser verdünnt), so wird es in das feste, bei  $164^\circ$  schmelzende Hexamethylbenzol  $C_6(CH_3)_6$  verwandelt:



Diallyl  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  entsteht durch Einwirkung von Natrium oder Silber auf Allyljodid (S. 81) und durch Destillation von Allylquecksilberjodid  $C_3H_5HgJ$  (S. 82) mit Cyankalium. Es siedet bei  $59^\circ$  und bildet ein krystallinisches Tetrabromid  $C_6H_{10}Br_4$ , das bei  $63^\circ$  schmilzt. Da es nicht die Gruppe  $\equiv CH$  enthält, so bildet es keine Metallverbindungen.

#### 4. Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-4}$ .

Verschiedene Körper dieser Reihe sind aus dem bis  $300^\circ$  siedenden Steinkohlentheeröl aus der Cannelkohle erhalten worden. Sie entstehen wahrscheinlich durch Polymerisirung der im Theeröl enthaltenen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure. Das niedrigste Glied dieser Reihe wäre das Vinylacetylen  $C_4H_4 = CH_2:CH.C:CH$ , welches noch nicht erhalten worden ist. Sein Homolog ist das

**Valylen**  $C_5H_6$ , von der Structur  $CH_3.CH:CH.C:CH$  oder  $CH_2:C(CH_3).C:CH$ , welches aus Valerylendibromid  $C_5H_8Br_2$  mittelst alkoh. Kali erhalten wird. Eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $50^\circ$  siedet. Es bildet mit ammoniak. Kupfer- und Silberlösung Niederschläge und verbindet sich mit 6 Atomen Brom zu dem Hexabromid  $C_5H_6Br_6$ .

Homolog mit diesen Kohlenwasserstoffen sind die Terpene  $C_{10}H_{16}$ , welche Wasserstoffadditionsproducte von Benzolkörpern darstellen.

5. Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$ .

Der einzig bekannte hierher gehörende Kohlenwasserstoff der Fettreihe ist das

Dipropargyl  $C_6H_6 = CH:C.CH_2.CH_2.C:CH$ , welches mit dem Benzol  $C_6H_6$  isomer, aber seinen Eigenschaften nach ganz verschieden ist. Erwärmt man das feste krystallinische Diallyltetrabromid  $C_6H_{10}Br_4$  (s. oben) mit Kalihydrat, so entsteht (neben wenig Dipropargyl) Diallyldibromid  $C_6H_8Br_2$ , eine bei  $205-210^\circ$  siedende Flüssigkeit. Kocht man letzteres mit alkoholischem Kali, so entsteht Dipropargyl  $C_6H_6$ . Es ist das eine sehr bewegliche, penetrant riechende Flüssigkeit, die bei  $85^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,81 bei  $18^\circ$ . Mit ammoniakalischem Kupferchlorür bildet es eine zeisiggelbe Verbindung ( $C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$ ); mit Silberlösung eine weisse, an der Luft sich schwärzende Verbindung ( $C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$ ). Durch Säuren wird aus ihnen Dipropargyl wieder freigemacht.

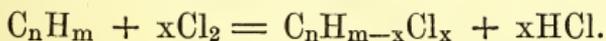
Beim Stehen, namentlich in der Wärme, polymerisirt sich das Dipropargyl; es wird dickflüssig und verharzt.

Mit Brom verbindet sich Dipropargyl sehr energisch zu  $C_6H_6Br_4$  und  $C_6H_6Br_8$ ; letzteres schmilzt bei  $140^\circ$ .

## Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

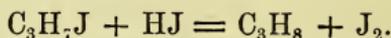
Durch Vertretung von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen, wie auch in den übrigen Kohlenstoffverbindungen, durch Halogene, entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte, welche in ihrem allgemeinen Verhalten den Stammsubstanzen ganz ähnlich sind. Die wichtigsten Methoden zu ihrer Bildung sind folgende:

1) Direkte Einwirkung der Halogene auf die Grenzkohlenwasserstoffe, wobei 1 bis alle Atome Wasserstoff ersetzt (substituirt) werden können, und gleichzeitig Halogenwasserstoffe gebildet werden:

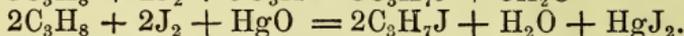
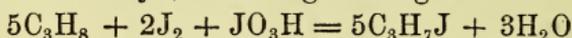


Die Einwirkung von Chlor wird beschleunigt, häufig auch bedingt, durch directes Sonnenlicht oder Anwesenheit einer geringen Menge Jod; im letzteren Falle ist es das sich bildende  $JCl_3$ , welches die Reaction vermittelt. Aehnlich wirkt als Chlorüberträger  $SbCl_5$ , indem es beim Erhitzen in  $SbCl_3$  und  $2Cl$  zerfällt; ferner auch  $MoCl_5$ . Bei sehr energischer Chlorirung findet Spaltung der Kohlenstoffketten statt (Ber. VIII, 1296. X, 801). Die

Einwirkung von Brom wird durch Erwärmen beschleunigt. Jod wirkt gewöhnlich nicht substituierend, da die eventuell gebildeten Jodproducte durch zugleich entstehenden Jodwasserstoff wieder reducirt werden:

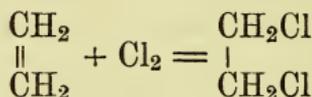


Lässt man aber Jod bei Gegenwart solcher Substanzen einwirken, welche HJ zu binden oder zu zersetzen vermögen, wie Jodsäure und Quecksilberoxyd, so erfolgt häufig Substitution:



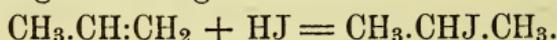
Man erhält bei der directen Substitution meist ein Gemenge von Mono- und Poly-Substitutionsproducten, welche durch fractionirte Destillation oder Krystallisation zu trennen sind.

2) Addition der Halogene zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen:



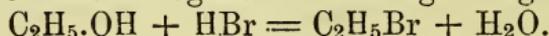
Die Einwirkung von Chlor und Brom geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig vor sich; sie ist gemässiger bei Lichtabschluss, während im Licht zugleich Substitutionsproducte entstehen. Jod (in alkoholischer Lösung) verbindet sich meist nur beim Erwärmen.

3) Addition der Halogenwasserstoffe zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen; besonders leicht wirkt HJ in concentrirter wässriger Lösung:



Hierbei zeigt sich die allgemeine Gesetzmässigkeit, dass das Halogenatom sich fast stets an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (Ann. 179, 296 u. 325).

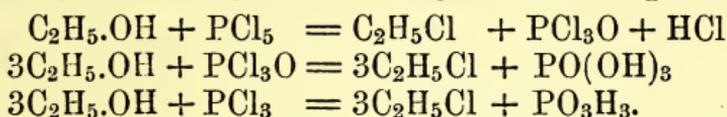
4) Ersetzung der Hydroxylgruppe der Alkohole  $C_nH_{2n+1}.OH$  durch Halogene. Es ist dies das bequemste Verfahren zur Darstellung der Monohalogenproducte, da die Alkohole meist leicht zugänglich sind. Man erreicht diese Umwandlung durch Erwärmen des mit Halogenwasserstoff gesättigten Alkohols:



Die Umsetzung zwischen Alkohol und Halogenwasserstoff ist jedoch keine vollständige und hängt von der Menge der reagirenden Substanzen und von der Temperatur ab (vergl. Ester der Mineralsäuren und der Fettsäuren). Am leichtesten

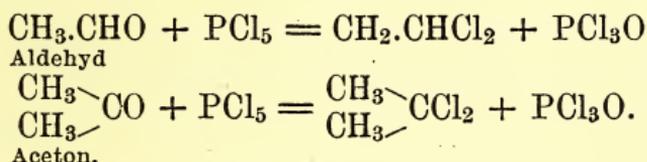
geht die Umwandlung mit HJ vor sich; es finden aber hierbei bei den höheren Alkoholen zuweilen Umlagerungen statt (vergl. S. 78).

Leichter und vollständiger erfolgt die Umsetzung bei der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors:



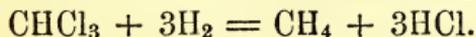
Aber auch hierbei ist die Umwandlung keine vollständige, da die gebildete Phosphorsäure, resp. phosphorige Säure, einen Theil des Alkohols in Aethersäuren überführt, die beim Abdestilliren der Haloidverbindung zurückbleiben.

5) Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PBr}_5$  auf die Aldehyde und Ketone, wobei ein Atom Sauerstoff durch 2 Halogenatome ersetzt wird:

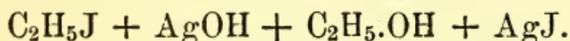


Die nach diesen Methoden entstehenden Halogenverbindungen sind theils identisch, theils isomer, wie in Weiterem ersichtlich wird. Sie sind meist farblose, ätherisch riechende und in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Die Jodverbindungen röthen sich leicht im Licht unter Ausscheidung von Jod. Die Chloride und Bromide brennen mit grünesäumter Flamme.

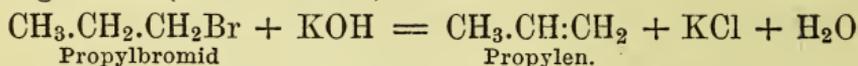
Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Eisessig, Natriumamalgam und Wasser) können alle Halogenderivate durch successive Ersetzung der Halogenatome in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden:



Die Monohalogenverbindungen können beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd leicht in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden:



Bei der Einwirkung von Aetznatron oder Aetzkali in alkoholischer Lösung wurden die Halogenderivate unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt (S. 62 und 69):



Diese Abspaltung findet bei den Monohalogenverbindungen stets in der Weise statt, dass das Halogen den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatoms nach sich zieht (vergl. S. 74, 3). Eine solche Abspaltung tritt zuweilen auch beim Erhitzen ein, und scheint es, dass die primären Alkylhaloide leichter zersetzt werden, als die secundären und tertiären (s. S. 78).

### Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ .

#### Alkylhaloide.

Entsprechend ihrer Bildung aus den Alkoholen durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, werden die Alkylhaloide auch als Haloidester bezeichnet, da sie den wahren Estern, welche durch Zusammenwirkung der Alkohole mit Sauerstoffsäuren entstehen, ganz analog sind.

**Monochlormethan**  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , **Methylechlorid**, **Chlormethyl**, aus Methan oder Methylalkohol, ist ein süßlich riechendes Gas, das in einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei  $-22^\circ$  siedet. Wasser löst davon 4 Volume, Alkohol 35 Vol.

Man gewinnt es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylalkohol (Holzgeist), 2 Th. Chlornatrium und 3 Th. Schwefelsäure; oder besser durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in reinen Methylalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid. Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. Das käuflich, in comprimirtem Zustande vorkommende Chlormethyl, welches zur Darstellung von Anilinfarben und zur Erzeugung von Kälte Anwendung findet, wird durch Erhitzen von Chlorwasserstoff-Trimethylamin  $\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{HCl}$  gewonnen.

**Monochloraethan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , **Aethylechlorid**, ist eine ätherische Flüssigkeit, die bei  $12,5^\circ$  siedet; spec. Gewicht 0,921 bei  $0^\circ$ . In Wasser nur wenig löslich, mischt es sich mit Alkohol.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Th. Aethylalkohol, 2 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Chlornatrium,

wäscht das Gas durch warmes Wasser und condensirt es in einer stark gekühlten Vorlage. Oder man leitet HCl in 95 % Alkohol der mit  $\frac{1}{2}$  Th.  $ZnCl_2$  versetzt ist und erwärmt.

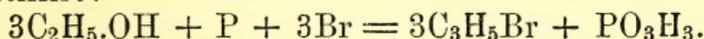
Beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  (im zugeschmolzenen Rohr), schneller mit Kalilauge, giebt es Aethylalkohol. Chlor bildet im zerstreuten Licht Aethylidenchlorid  $CH_3.CHCl_2$  und weitere Substitutionsproducte, von denen  $C_2HCl_5$  früher als *Aether anaestheticus* Anwendung fand.

**Monochlorpropane**  $C_3H_7Cl$ . Es sind deren zwei Isomere möglich :

Das normale Propylchlorid  $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ , aus normalem Propylalkohol, siedet bei  $46^\circ,5$ ; sp. Gew. 0,8898 bei  $20^\circ$ . Isopropylchlorid  $CH_3.CHCl.CH_3$ , aus Isopropylalkohol und durch Vereinigung von Propylen mit HCl erhalten, siedet bei  $37^\circ$ ; spec. Gew. 0,874 bei  $10^\circ$ .

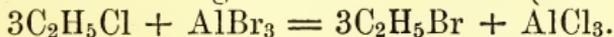
**Monochlorbutane**  $C_4H_9Cl$ , Butylchloride. Es sind 4 Isomere möglich, von denen 2 sich von dem normalen und 2 von dem tertiären Butane (S. 56) ableiten. Wir werden dieselben, wie auch die höheren Homologen, bei den entsprechenden Alkoholen erwähnen.

Zur Darstellung der Bromide aus den Alkoholen ist es nicht nöthig mit fertigem  $PBr_5$  (oder  $PCl_3Br_2$ ) einzuwirken; man nimmt amorphen Phosphor, übergiesst ihn mit dem Alkohol, fügt dann allmählig unter Abkühlung Brom hinzu und destillirt:



Das Destillat wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, mit  $CaCl_2$  getrocknet und fractionirt. Die Bromide sieden gegen  $22-24^\circ$  höher als die entsprechenden Chloride.

Aus den Chloriden können die Bromide durch Erhitzen mit Aluminiumbromid gewonnen werden (Ber. 14, 1709):



Umgekehrt gehen die Bromide mit  $HgCl_2$  in Chloride über.

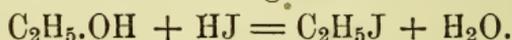
**Methylbromid**  $CH_3Br$ , Monobrommethan, siedet bei  $+4,5^\circ$ ; sp. Gew. 1,73 bei  $0^\circ$ .

**Aethylbromid**  $C_2H_5Br$  siedet bei  $39^\circ$ ; sp. Gew. 1,47 bei  $13^\circ$ . Durch Einwirkung von Brom entstehen aus ihm zunächst Aethylidenbromid  $CH_3.CHBr_2$  und Aethylenbromid  $CH_2Br.CH_2Br$ .

**Propylbromid**  $C_3H_7Br$ , aus normalem Propylalkohol, siedet bei  $71^\circ$ ; sp. Gew. 1,3520 bei  $20^\circ$ . **Isopropylbromid**  $C_3H_7Br$ , aus Isopropylalkohol, siedet bei  $60-63^\circ$ ; sp. Gew. 1,3097 bei  $20^\circ$ .

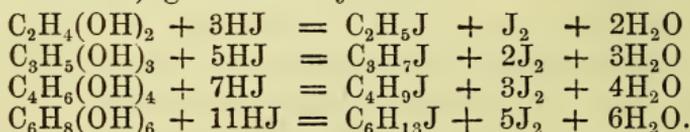
Beim Kochen mit Aluminiumbromid oder beim Erhitzen auf  $250^\circ$  geht das Normalpropylbromid in Isopropylbromid über. Eine solche Umwandlung durch Verschiebung der Atome in Molecül findet ziemlich häufig statt und wird *moleculare Umlagerung* genannt. In vielen Fällen lässt sie sich aus der Bildung von Zwischenprodukten erklären. So kann man annehmen, dass das Normalpropylbromid  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  sich zuerst in Propylen  $CH_3 \cdot CH : CH_2$  und  $HBr$  spaltet (S. 76), welches dann nach der allgemeinen Additionsregel (S. 74) mit dem Propylen Isopropylbromid  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$  bildet. In ähnlicher Weise geht das Isobutylbromid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$  bei  $240^\circ$  in Tertiärbutylbromid  $(CH_3)_3CBr$  über. Aehnlich erklären sich auch die Umlagerungen beim Erhitzen der Alkohole mit den Halogenwasserstoffen.

Die Jodide werden ähnlich den Bromiden durch Erwärmen der Alkohole mit Phosphor (gelbem oder amorphem) und Jod erhalten. Ferner können sie durch Erhitzen der Alkohole mit conc.  $HJ$ -Säure gewonnen werden:



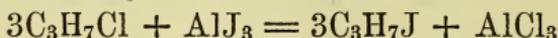
Durch überschüssige  $HJ$ -Säure werden jedoch die gebildeten Jodide weiter reducirt (vergl. S. 74).

Auch die mehrwerthigen Alkohole (welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten) geben Monojodide:

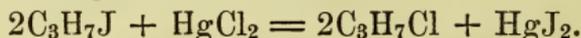


Der Mechanismus der Reaction wird beim Allyljodid und Isopropyljodid näher betrachtet werden.

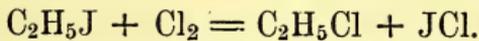
Aus den Chloriden können manche Jodide durch Erwärmen mit Aluminiumjodid erhalten werden:



Auch  $HJ$  wirkt in einigen Fällen ähnlich. Umgekehrt können die Jodide durch Erhitzen mit Quecksilber- oder Zinnchlorid in Chloride übergeführt werden:



Auch freies Chlor und Brom ersetzen direct das Jod:



Die Jodide färben sich leicht an der Luft durch Ausscheidung von Jod. Die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden zerfallen beim Erhitzen leicht in Alkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{HJ}$ . Ihre Siedepunkte liegen gegen  $33^\circ$  höher als die der entsprechenden Bromide.

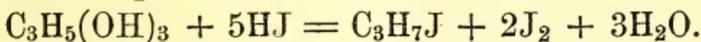
**Methyljodid**  $\text{CH}_3\text{J}$  ist eine schwere, süßlich riechende Flüssigkeit, die bei  $45^\circ$  siedet; sp. Gew. 2,19 bei  $0^\circ$ . Mit Wasser bildet es in der Kälte ein krystallinisches Hydrat  $2\text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Aethyljodid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei  $72^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,975 bei  $0^\circ$ .

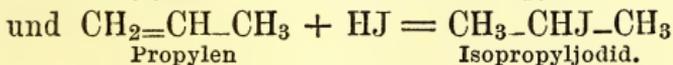
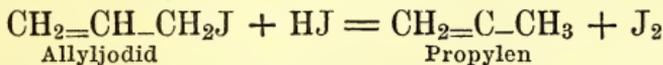
Zur Darstellung übergießt man 1 Th. amorphen Phosphor mit 5 Th. Alkohol von  $90\%$ , fügt allmählig 10 Th. Jod hinzu und destillirt; das Destillat wird zu dem rückständigen Jodphosphor zurückgegossen und nochmals abdestillirt. Sehr geeignet ist es, wenn man das Jod zuvor in Alkohol oder Aethyljodid löst und zu dem mit Alkohol versetzten Phosphor hinzufügt; man kann alsdann auch gelben Phosphor anwenden.

**Propyljodid**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ , aus Propylalkohol, siedet bei  $102^\circ$ ; sp. Gew. 1,7427 bei  $20^\circ$ .

**Isopropyljodid**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ , entsteht aus Isopropylalkohol, Propylenglycol  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_2$  oder aus Propylen, und wird am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, amorphem Phosphor und Jod erhalten:



Es bildet sich hierbei zuerst Allyljodid (Seite 82), welches dann in Propylen und Isopropyljodid übergeführt wird:

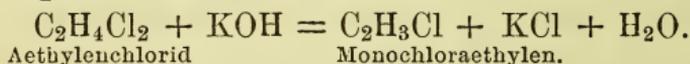


**Darstellung.** Man bringt in eine tubulirte Retorte 300 gr. Jod und 200 gr Glycerin (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) und fügt allmählig 55 gr. gelben Phosphor hinzu. Das zuerst Uebergegangene wird zurückgegossen und nochmals destillirt. Um das Isopropyljodid von beigemengtem Allyljodid zu befreien, leitet man  $\text{HJ}$ -Gas ein und lässt stehen. (Ann. 138, 364.)

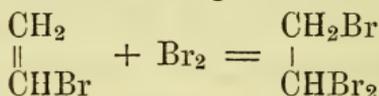
Das Isopropyljodid siedet bei 89°; sp. Gew. 1,7033 bei 20°. Die höheren Alkyljodide werden bei den entsprechenden Alkoholen erwähnt werden.

### Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ und $C_nH_{2n-2}X_2$ .

Die Halogensubstitutionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können meist nicht durch directe Einwirkung der Halogene erhalten werden, da hierbei Additionsproducte entstehen (S. 63). Sie bilden sich bei gemässiger Einwirkung alkoholischer Kalilösung oder von  $Ag_2O$  auf disubstituirte Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}X_2$ , namentlich leicht auf die Additionsproducte der Olefine:



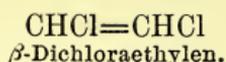
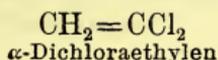
Bei stärkerer Einwirkung von alkoholischem Kali gehen sie in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe über (S. 69). Als ungesättigte Verbindungen verbinden sie sich direct mit den Halogenen, wie auch mit Halogenwasserstoffen:



**Monochloraethylen**  $C_2H_3Cl = CH_2:CHCl$  oder Vinylchlorid (die Gruppe  $CH_2:CH$  wird Vinyl genannt), aus Aethylenchlorid  $CH_2Cl.CH_2Cl$ , wie auch (obgleich schwächer) aus Aethylidenchlorid  $CH_3CHCl_2$  entstehend, ist ein knoblauchartig riechendes Gas, das bei  $-18^\circ$  flüssig wird; im Sonnenlicht polymerisirt es sich.

**Monobromaethylen**  $C_2H_3Br$ , Vinylbromid, wird durch Kochen von Aethylenbromid mit wässriger Kalilauge gewonnen, riecht dem Chlorid ähnlich und siedet gegen  $16^\circ$ ; sp. Gew. 1,52. Unter gewissen Umständen (im Sonnenlicht) verwandelt es sich in eine feste polymere Modification. Es löst sich leicht in conc. Schwefelsäure; beim Kochen der Lösung mit etwas Wasser wird Crotonaldehyd (aus zuvor entstandenem Aethylaldehyd) gebildet. Das Vinylbromid reagirt nicht mit  $CNAg$  oder  $CNK$  und scheint überhaupt zu doppelten Umsetzungen nicht befähigt zu sein (Ber. 14, 1532).

**Monojodaethylen**  $C_2H_3J$ , Vinyljodid, entsteht aus Aethylen- und Aethylidenjodid mittelst alkoh. Kali und siedet bei  $55^\circ$ ; sp. Gew. 1,98.

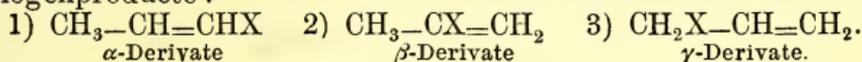
**Dichlor- und Dibromaethylen :**

$\alpha$ -Dichloraethylen (unsymmetrisches) entsteht aus Chloraethylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}_2$  mittelst alkoh. Kali und siedet bei  $37^\circ$ ; sp. Gew. 1,250 bei  $15^\circ$ .  $\beta$ -Dichloraethylen (symm.) entsteht aus der Verbindung von Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit  $\text{SbCl}_5$  und siedet bei  $55^\circ$ .

$\alpha$ -Dibromaethylen, aus Bromoethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}_2$ , siedet bei  $91^\circ$ .  $\beta$ -Bibromaethylen, aus Acetylen durch Addition von  $\text{Br}_2$  und aus Acetylentetrabromid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  mittelst Zink entstehend, siedet bei  $110$ — $111^\circ$ .

Die unsymmetrischen Producte erleiden leicht Polymerisation, nicht aber die symmetrischen (Ber. 12, 2076). In gleicher Weise polymerisiren sich die Monohalogenoethylen, während das Aethylen selbst sich nicht verändert. Aehnlich scheint auch nur den unsymmetrischen Substitutionsproducten die Fähigkeit zuzukommen, sich direct mit Sauerstoff unter Bildung von Chloranhydriden substituierter Essigsäuren zu verbinden (Ber. 13, 1980).

Vom Propylen  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$  deriviren 3 verschiedene Monohalogenproducte :



1) Die  $\alpha$ -Derivate  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CHX}$  entstehen aus den Propyliden-derivaten  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHX}_2$  (aus Propylaldehyd) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung; während aus den Additionsproducten des Propylens  $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$  zugleich auch  $\beta$ -Derivate erhalten werden.  $\alpha$ -Chlorpropylen siedet bei  $35^\circ$ .  $\alpha$ -Brompropylen siedet bei  $59$ — $60^\circ$ ; sp. Gew. 1,428 bei  $19^\circ$ .

2) Die  $\beta$ -Derivate  $\text{CH}_3.\text{CX}:\text{CH}_2$  werden in reinem Zustande aus den vom Aceton derivirenden Halogenproducten  $\text{CH}_3.\text{CX}_2.\text{CH}_3$  erhalten.  $\beta$ -Chlorpropylen siedet bei  $23^\circ$ ; sp. Gew. 0,918 bei  $9^\circ$ .  $\beta$ -Brompropylen siedet bei  $48^\circ$ ; sp. Gew. 1,364 bei  $19^\circ$ .

Sowohl die  $\alpha$ - als  $\beta$ -Derivate geben bei weiterem Erhitzen mit alk. Kalilösung Allylen. Das  $\beta$ -Brompropylen vereinigt sich schon in der Kälte mit  $\text{HBr}$  zu Bromacetol  $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ , während das  $\alpha$ -Brompropylen erst bei  $100^\circ$  mit  $\text{HBr}$  ein Gemenge von Propylen- und Propylidenbromid bildet. Aehnlich wird  $\beta$ -Chlorpropylen durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser in Aceton  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$  verwandelt. Die  $\alpha$ -Producte scheinen überhaupt weit schwieriger zu reagiren (ähnlich wie Monochloraethylen) als die  $\beta$ -Producte (vergl. Chlorstyrol).

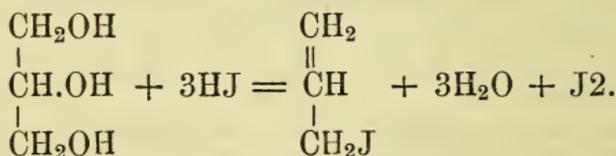
3) Die  $\gamma$ -Derivate des Propylens  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}=\text{CH}_2$  werden als **Allylhaloide** bezeichnet, da sie dem Allylalkohol,

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$  entsprechen. Die Allyl genannte Gruppe ( $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2-$ ) findet sich in einigen Pflanzenstoffen (so im Senföl, Knoblauchöl). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung bilden die Allylhaloide Allylaethylaether  $\text{C}_3\text{H}_5.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ ; überhaupt sind sie, im Unterschied zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Producten, leicht zu doppelten Umsetzungen befähigt.

**Allylchlorid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  wird durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{HCl}$  auf Allylalkohol, oder durch Umsetzung von Allyljodid mit  $\text{HgCl}_2$  (Seite 78) gewonnen. Es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $46^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,9379 bei  $20^\circ$ . Mit conc. Salzsäure auf  $100^\circ$  erhitzt, bildet es Propylenchlorid  $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Cl}$  entsteht nicht).

**Allylbromid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  siedet bei  $70-71^\circ$ ; sp. Gew. 1,461 bei  $0^\circ$ . Mit conc.  $\text{HBr}$  vereinigt es sich beim Erwärmen auf  $100^\circ$  zu Trimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$  (s. S. 86).

**Allyljodid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$  wird aus Allylalkohol oder zweckmäßiger aus Glycerin bei Einwirkung von  $\text{HJ}$ , oder Jod und Phosphor gewonnen (vergl. S. 78):



Man kann annehmen, dass zuerst  $\text{CH}_2.\text{J}.\text{CHJ}.\text{CH}_2\text{J}$  entsteht, welches in  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$  und  $\text{J}_2$  zerfällt. Bei überschüssigem Jodwasserstoff oder Jodphosphor wird das Allyljodid weiter in Propylen und Isopropyljodid verwandelt (Seite 79).

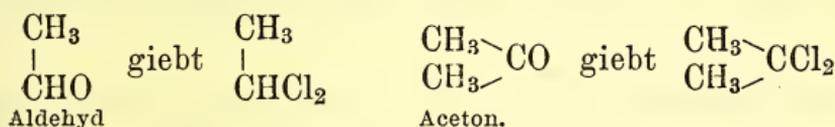
**Darstellung.** Man bringt in eine tubulirte Retorte 150 Th. conc. Glycerin und 100 Th. gepulvertes Jod, und fügt allmählig zu dem Gemenge 60 Th. gelben Phosphor hinzu. Nachdem die erste Einwirkung beendet, destillirt man das Allyljodid ab und wäscht das Destillat mit verdünnter Kalilauge. Bei Anwendung grösserer Mengen finden zuweilen Explosionen statt, die vermieden werden, wenn die Operation in einem  $\text{CO}_2$ -Strom ausgeführt wird (vergl. Ann. 185, 191).

Allyljodid ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $101^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,789 bei  $16^\circ$ . Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid (in alkoholischer Lösung) mit Quecksilber scheidet sich  $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$  in farblosen Blättchen aus (vergl. Quecksilberaethyl) aus welchem mittelst Jod

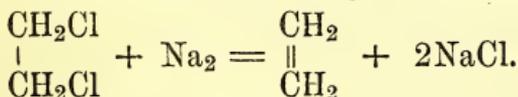
reines Allyljodid abgeschieden werden kann ( $C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ ).

### Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ .

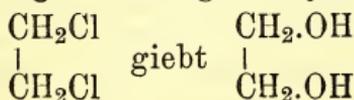
Die Dihalogenverbindungen der Grenzkohlenwasserstoffe entstehen: durch directe Substitution; durch Addition der Halogene zu den Alkylenen  $C_nH_{2n}$  und der Halogenwasserstoffe zu den substituirten Alkylenen  $C_nH_{2n-1}X$ ; durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Aldehyde und Ketone (S. 75). Die so erhaltenen Produkte gleicher Zusammensetzung sind theils identisch, theils isomer. Die direkten Additionsprodukte  $C_nH_{2n}X_2$  enthalten die Halogenatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden. In den durch Vertretung von Sauerstoff der Aldehyde und Ketone gebildeten Produkten sind beide Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden:



Mit alkoholischem Kali erwärmt, gehen die Additionsproducte in die Körper  $C_nH_{2n+1}X$  und  $C_nH_{2n-2}$  über (Seite 69). Mit Natrium erhitzt bilden sie Alkylene:



Die die Halogene an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthaltenden Verbindungen vermögen Glycole zu bilden:



**Methylenchlorid, Dichlormethan**  $CH_2Cl_2$ , entsteht durch Chlorirung von  $CH_3Cl$ , durch Einwirkung von Chlor auf  $CH_2J_2$  oder  $CH_3J$ , und durch Reduction von Chloroform mittelst Zink und Ammoniak. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei  $41^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,36 bei  $0^\circ$ .

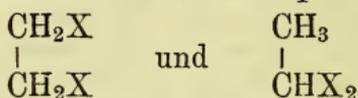
**Methylenbromid**  $CH_2Br_2$  durch Erhitzen von  $CH_3Br$  mit Brom erhalten (neben  $CHBr_3$ ), siedet bei  $80-82^\circ$ ; sp. Gew. 2,08 bei  $11^\circ$ .

**Methylenjodid**  $\text{CH}_2\text{J}_2$  entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Jodoform  $\text{CHJ}_3$ , und wird am besten durch Erhitzen von  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CHJ}_3$  mit rauchender  $\text{HJ}$ -Säure auf  $130^\circ$  erhalten:



Es bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei  $+4^\circ$  schmelzen (sp. Gew. 3,34) und siedet gegen  $182^\circ$  unter theilweiser Zersetzung.

Der empirischen Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$  entsprechen 2 Structurfälle:



Aethylenverbindungen    Aethylidenverbindungen.

Die ersteren entstehen aus dem Aethylen, die letzteren aus dem Aldehyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Seite 83). Mit alkoholischer Kalilösung geben erstere Acetylen, aus letzterem entsteht Acetal  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ ; erstere vermögen Glycol zu bilden, letztere nicht.

**Aethylenchlorid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  wird durch directe Vereinigung gleicher Volume Aethylen und Chlorgas erhalten, oder indem man Aethylen durch erwärmte  $\text{SbCl}_5$  leitet. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom sp. Gewicht 1,2521 bei  $20^\circ$ , die bei  $85^\circ$  siedet.

**Aethylidenchlorid**  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  entsteht beim Chloriren von Aethylchlorid (indem man beide Gase über Thierkohle leitet, die auf etwa  $300^\circ$  erhitzt ist); ferner aus Aldehyd durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$ . Im Grossen wird es als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen. Es bildet eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,1743 bei  $20^\circ$ , die bei  $59,9^\circ$  siedet, und findet als Anaestheticum Anwendung. Beim Chloriren bildet es  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  neben wenig  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ ; bei Anwesenheit von  $\text{AlCl}_3$  entsteht letzteres ausschliesslich.

**Aethylenbromid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  wird durch Sättigen von Brom mit Aethylengas erhalten (Ann. 192, 244) und ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $131^\circ$  siedet; sp. Gew. 2,163 bei  $21^\circ$ . Es erstarrt bei  $0^\circ$  zu einer krystallinischen Masse, die bei  $+9^\circ$  schmilzt.

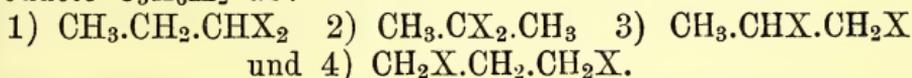
**Aethylidenbromid**  $C_2H_4Br_2 = CH_3.CHBr_2$  entsteht zugleich mit Aethylenbromid beim Bromiren von  $C_2H_5Br$  (bei Gegenwart von  $AlBr_3$  wird nur Aethylenbromid gebildet) und wird durch Einwirkung von  $PCl_3Br_2$  auf Aldehyd gewonnen. Es siedet bei  $114^\circ$ ; specif. Gew. 2,129 bis  $10^\circ$ .

Interessant ist die Bildung von Aethylen- und Aethylidenbromid aus Monobromaethylen  $CH_2:CHBr$ ; erhitzt man letzteres mit ganz concentr.  $HBr$ -Säure, so entsteht Aethylenbromid, während mit verdünnterer Säure Aethylidenbromid erhalten wird.

**Aethylenjodid**  $C_2H_4J_2$  entsteht durch Vereinigung von Jod mit Aethylen, indem man letzteres in eine Lösung von Jod in Alkohol leitet. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die sich im Licht rasch gelb färben. Schmilzt bei  $81^\circ$  und zerfällt beim höheren Erhitzen in  $C_2H_4$  und  $J_2$ . In einer Atmosphäre von Aethylengas kann es unzersetzt destillirt werden.

**Aethylidenjodid**  $CH_3.CHJ_2$ , aus Aethylidenchlorid mittelst Aluminiumjodid (Seite 78), siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $178^\circ$ ; sp. Gew. 2,84 bei  $0^\circ$ . Es entsteht ebenfalls durch Addition von  $2HJ$  zu Acetylen.

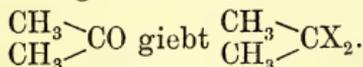
Vom Propan  $C_3H_8$  leiten sich 4 verschiedene Dihalogenproducte  $C_3H_6X_2$  ab:



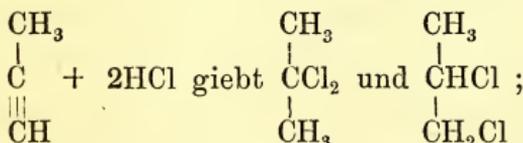
1) Die Derivate der erstern Structur, Propylidenverbindungen genannt, entstehen aus dem Propylaldehyd  $CH_3.CH_2.CHO$  durch Einwirkung von  $PCl_5$ .

Propylidenchlorid  $C_3H_6Cl_2$  ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $84-87^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,143 bei  $10^\circ$ . Das Bromid  $C_3H_6Br_2$ , aus  $\alpha$ -Brompropylen, siedet gegen  $130^\circ$ .

2) Die Derivate der Formel  $CH_3.CX_2.CH_3$  entstehen aus dem Aceton durch Einwirkung von  $PCl_5$  und  $PBr_5$ :



Chloracetol  $C_3H_6Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3$ , Acetonchlorid, entsteht auch durch Addition von  $2HCl$  zu Allylen (neben Propylenchlorid):

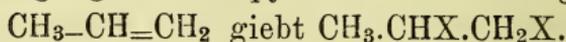


ferner durch Chlorirung von Isopropylchlorid  $CH_3.CHCl.CH_3$ .

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 69—70° siedet; sp. Gew. 1,827 bei 16°. Mit alkoholischem Kali giebt es  $\beta$ -Monochlorpropylen (S. 81). Mit Wasser auf 150° erhitzt geht es theilweise in Aceton über.

Bromacetol  $C_3H_6Br_2$ , aus Aceton und aus Allylen durch Addition von 2HBr, siedet bei 113—116°; sp. Gew. 1,7852 bei 20°.

3) Die Derivate der Structur  $CH_3.CHX.CH_2X$  entstehen durch Vereinigung von Propylen mit den Halogenen:



Mit wässerigem Silberoxyd bilden sie Propylenglycol; mit alkoholischem Kali entstehen  $CH_3.CX:CH_2$  und Allylen.

Propylenchlorid  $C_3H_6Cl_2 = CH_3.CHCl.CH_2Cl$  entsteht ebenfalls (neben Acetonchlorid) bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Isopropylchlorid (bei Gegenwart von Jod entsteht beim Chloriren nur Propylenchlorid). Es siedet bei 97°; sp. Gew. 1,165 bei 14°.

Propylenbromid  $C_3H_6Br_2 = CH_3.CHBr.CH_2Br$ , aus Propylen und durch Bromiren von Propylbromid und Isopropylbromid erhalten, ist eine bei 141° siedende Flüssigkeit; sp. Gew. 1,946 bei 17°. Erhitzt man Propylenbromid oder Propylenchlorid mit Wasser auf 200°, so entstehen Propionaldehyd und Aceton.

Propylenjodid  $C_3H_6J_2 = CH_3.CHJ.CH_2J$  entsteht durch Vereinigung von Jod mit Propylen bei 50°. Es ist ein farbloses Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

4) Die Producte der Form  $CH_2X.CH_2.CH_2X$  werden als Trimethylen-derivate bezeichnet. Das freie Trimethylen, welchem die Structur  $CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$  zukommen würde, konnte nicht erhalten werden; bei seiner voraussichtlichen Bildung aus Trimethylenbromid durch Einwirkung von Natrium entsteht das isomere Propylen  $C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2$ . Wie es scheint ist eine derartige ringförmige Verkettung von 3 Atomen Kohlenstoff überhaupt nicht existenzfähig (vergl. Dichlorhydrin und Ann. 180, 192).

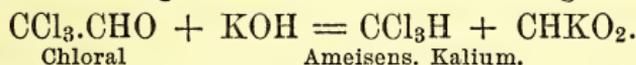
Trimethylenchlorid  $C_3H_6Cl_2 = CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$  entsteht aus dem entsprechenden Bromid durch Erhitzen desselben mit Quecksilberchlorid auf 160°. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 119° siedet; sp. Gew. 1,201 bei 15°.

Trimethylenbromid  $C_3H_6Br_2$ . Es bildet sich beim Erhitzen von Allylbromid  $CH_2:CH.CH_2Br$  mit conc. HBr-Säure auf 100°; zugleich entsteht etwas Propylenbromid  $CH_3.CHBr.CH_2Br$ , welches

durch fractionirte Destillation abgeschieden wird. (Allylchlorid giebt mit HCl-Säure nur Propylenchlorid  $\text{CH}_3\text{.CHCl.CH}_2\text{Cl}$ .) Reiner erhält man es, indem man Allylbromid in der Kälte mit HBr sättigt und auf  $170^\circ$  erhitzt (Ber. 12, 1354). Das Trimethylenbromid ist eine farblose, gegen  $165^\circ$  siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 2,01 bei  $0^\circ$ . Mit alkoholischer Kalilösung bildet es Allylbromid und Allylaethylaether. Mit Natrium entsteht gew. Propylen.

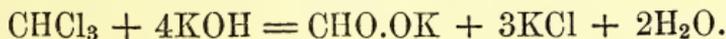
### Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}_3$ .

**Chloroform**  $\text{CHCl}_3$ , Trichlormethan, entsteht: durch Chlorirung von  $\text{CH}_4$  oder  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Methyl- oder Aethylalkohol, Aceton, Essigsäure; beim Erwärmen von Chloral mit wässeriger Kali- oder Natronlauge:



Zur Darstellung von Chloroform wird ein Gemenge von Alkohol, Chlorkalk und Wasser (Ann. 165, 349) aus einer geräumigen Retorte destillirt. Das gebildete Chloroform geht zugleich mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich am Boden der Vorlage als ein schweres Oel an. Man reinigt es durch Schütteln mit Schwefelsäure und nochmalige Destillation. Gegenwärtig wird es gew. aus Chloral gewonnen. Reines Chloroform darf durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt werden.

Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm aetherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Es siedet bei  $61^\circ$ ; Gew. 1,526 bei  $0^\circ$ . Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit und wirkt zugleich anästhesirend. Es vermag nicht zu brennen. Durch Chlor wird es in  $\text{CCl}_4$  verwandelt. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt bildet es Ameisensäure:



Mit Natriumalkoholat entsteht sog. dreibasischer Ameisensäureester  $\text{CH(O.C}_2\text{H}_5)_3$ . Mit wässerigem oder alkoh. Ammoniak auf  $180^\circ$  erhitzt bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt, nach der Gleichung  $\text{CHCl}_3 + \text{NH}_3 + 4\text{KOH} = \text{CNK} + 3\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Bromoform**  $\text{CHBr}_3$  entsteht ähnlich dem Chloroform, namentlich bei Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl-

oder Aethylalkohol. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $-9^{\circ}$  erstarrt. Siedet bei  $151^{\circ}$ ; sp. Gew. 2,83 bei  $0^{\circ}$ .

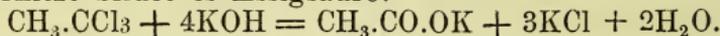
Jodoform  $\text{CHJ}_3$  entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, ferner auf Aceton, Aldehyd und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten; reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform.

Zur Darstellung löst man 2 Th. kryst. Soda in 10 Th. Wasser, fügt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf  $60-80^{\circ}$  und fügt allmählig 1 Th. Jod hinzu; das ausgeschiedene Jodoform wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat kann durch neues Erwärmen mit Kalihydrat und Alkohol und Durchleiten von Chlor noch eine weitere Menge Jodoform gewonnen werden.

Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind. Es hat einen safranähnlichen Geruch, verdampft schon bei mittlerer Temperatur, schmilzt bei  $119^{\circ}$  und destillirt mit Wasserdämpfen über. Mit alkoholischer Kalilösung oder mit HJ-Säure erwärmt, geht es in Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  über.

Vom Aethan  $\text{C}_2\text{H}_6$  leiten sich 2 verschiedene Trihaloide ab:  
 $\text{CH}_3-\text{CHX}_3$  und  $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHX}_2$ .

$\alpha$ -Trichloraethan  $\text{CH}_3.\text{CCl}_3$  entsteht (neben  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}_2$ ) bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Aethylchlorid und Aethylidenchlorid. Es ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei  $74^{\circ},5$  siedet; sp. Gew. 1,346 bei  $0^{\circ}$ . Mit Kalilauge erhitzt bildet es Essigsäure:

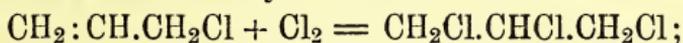


Mit Natriumalkoholat entsteht der Triaethylester  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf Trichloraethan entstehen:  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CCl}_3$  bei  $135^{\circ}$  siedend,  $\text{CHCl}_2.\text{CCl}_3$  bei  $159^{\circ}$ , und Perchloraethan  $\text{CCl}_3.\text{CCl}_3$  (s. S. 90).

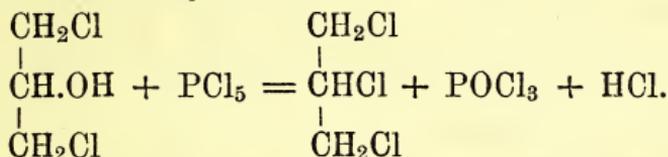
$\beta$ -Trichloraethan  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}_2$ , Monochloraethylenchlorid, entsteht auch durch Vereinigung von Vinylchlorid  $\text{CH}_2:\text{CHCl}$  mit  $\text{Cl}_2$  und siedet bei  $115^{\circ}$ ; sp. Gew. 1,422 bei  $0^{\circ}$ .

$\alpha$ -Tribromaethan  $\text{CH}_3.\text{CBr}_3$  ist noch nicht erhalten worden.  $\beta$ -Tribromaethan  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}_2$ , Monobromaethylenbromid, entsteht beim Bromiren von Aethylbromid und Aethylenbromid, ferner durch Addition von Brom zu Bromäthylen  $\text{CH}_2:\text{CHBr}$ . Es siedet bei  $191^{\circ}$ ; sp. Gew. 2,62 bei  $16^{\circ}$ .

Für das dreifach substituirte Propan C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X<sub>3</sub> sind 5 Structurfälle möglich. Die wichtigsten unter diesen Derivaten sind die von der Structur CH<sub>2</sub>X.CHX.CH<sub>2</sub>X, welche dem Glycerin CH<sub>2</sub>(OH).CH(OH).CH<sub>2</sub>(OH) entsprechen. Die in ihnen enthaltene dreiwertige Gruppe CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> wird Glyceryl genannt. Sie entstehen durch Addition von Chlor oder Brom zu Allylchlorid oder Allylbromid:



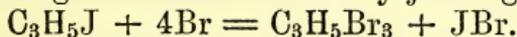
ferner durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf das vom Glycerin derivirende Dichlorhydrin



Bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser bilden sie Glycerin.

Glycerylchlorid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>, Allyltrichlorid, Trichlorhydrin, bildet eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 158° siedet; sp. Gewicht 1,417 bei 15°.

Glycerylbromid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>, Tribromhydrin, wird am besten durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid gewonnen:



Es krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 16° schmelzen, und siedet bei 220°.

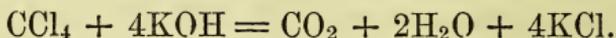
Glyceryljodid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>J<sub>3</sub> scheint nicht zu existiren, sondern sogleich in Allyljodid und J<sub>2</sub> zu zerfallen (S. 82).

Unter den höhern Substitutionsproducten seien folgende Halogenkohlenstoffe erwähnt:

**Tetrachlormethan** CCl<sub>4</sub>, Vierfach-Chlorkohlenstoff, entsteht: bei der Einwirkung von Chlor auf Chloroform; beim Durchleiten eines Gemenges von Chlor mit Schwefelkohlenstoffdämpfen durch eine glühende Röhre.

Zur Darstellung leitet man Chlor durch siedendes Chloroform im Sonnenlicht, oder durch ein Gemenge von CS<sub>2</sub> und SbCl<sub>5</sub>; im letzteren Falle entsteht zugleich Chlorschwefel, welcher durch Schütteln mit Kalilauge zersetzt werden muss.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 76—77° siedet; sp. Gew. 1,631 bei 0°. Bei —30° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich nach der Gleichung:



Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich unter Bildung von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .

**Tetrabrommethan**  $\text{CBr}_4$ , durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform oder  $\text{CS}_2$  erhalten, krystallisirt in glänzenden Tafeln, die bei 92°,5 schmelzen, und siedet fast unzersetzt bei 188—179°.

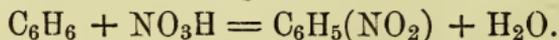
**Tetraiodmethan**  $\text{CJ}_4$  Jodkohlenstoff, wird durch Erhitzen von  $\text{CCl}_4$  mit Aluminiumjodid erhalten (S. 78). Es krystallisirt aus Aether in dunkelrothen regulären Octaëdern, vom specif. Gew. 4,32 bei 20°. Zersetzt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen, in  $\text{CO}_2$  und Jod.

**Perchloraethan**  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , Dreifach-Chlorkohlenstoff, das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , bildet eine krystallinische, kampferartig riechende Masse vom sp. Gew. 2,01. Schmilzt und siedet zugleich bei 187° (corr.). In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in  $\text{Cl}_2$  und **Perchloraethylen**  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , das eine bei 121° siedende, bewegliche Flüssigkeit bildet, vom specif. Gew. 1,6226 bei 20°.

**Perbromaethan**  $\text{C}_2\text{Br}_6$  ist ein farbloser krystallinischer Körper, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Bei 200° zerfällt es in  $\text{Br}_2$  und **Perbromaethylen**  $\text{C}_2\text{Br}_4$ , das bei 53° schmelzende farblose Krystalle bildet.

## Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

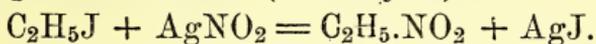
Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  ersetzt ist; der Kohlenstoff ist direct mit einer Affinität an Stickstoff gebunden. Eine allgemeine Bildungsweise der Nitrokörper besteht in der Einwirkung concentrirter oder rauchender Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffverbindungen.



Die Reaction wird durch die Gegenwart von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  befördert, welche zur Bindung des entstandenen Wassers dient.

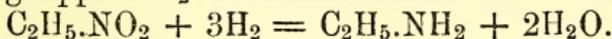
Die Fettkörper sind jedoch nur ausnahmsweise zu dieser Reaction befähigt, während alle Benzolverbindungen sehr leicht Nitroderivate geben.

Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der Nitroäthane, besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (V. Meyer):



Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NO}$ ; es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar wie wenn es aus  $\text{Ag.NO}_2$  und  $\text{NO.O.Ag}$  bestände. (Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie  $\text{AgNO}_2$ ). Da aber  $\text{CH}_3\text{J}$  nur Nitromethan bildet und die höhern Alkyljodide in um so grösserer Menge Salpetrigsaure-Ester geben je leichter sie in Alkylene zerfallen, so scheint es, dass die Bildung der Ester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt wird, die dann mit  $\text{HNO}_2$  die Ester geben (vergl. Ann. 180, 157 u. Ber. IX, 529).

Die Nitrokörper zerfallen meistens beim raschen Erhitzen unter Explosion. Durch Kali- und Natronlauge werden sie nicht zersetzt, während die isomeren Salpetrigsaure-Ester leicht in salpetrige Säure und Alkohol gespalten werden. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Mononitrokörper meist zu Amidokörpern reducirt, indem die Gruppe  $\text{NO}_2$  in die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  überführt wird:



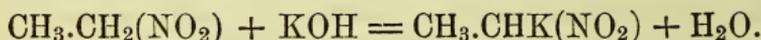
Als Nitroverbindungen sind ebenfalls diejenigen Producte aufgefasst worden, welche durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, wie  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2$  etc. Es scheint aber, dass alle solche Verbindungen keine Nitrokörper, sondern Salpetrigsaure-Ester darstellen, da wenigstens das sog. Dinitroamylen durch Reductionsmittel nicht zu einem Amidoderivat reducirt wird. Dagegen vermögen einige Alkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  durch directe Nitrirung Nitrokörper zu bilden (s. S. 94).

Den Nitrokörpern reihen sich die Nitrosokörper an, welche die Nitrosogruppe  $\text{NO}$  enthalten. Sie entstehen zuweilen bei der Einwirkung von salpetriger Säure, indem 1H-Atom durch  $\text{NO}$  ersetzt wird (vergl. die Pseudonitrole, S. 96). Sehr leicht findet eine solche Ersetzung in der Gruppe  $\text{CH}_2$  statt, wenn dieselbe an zwei CO-Gruppen gebunden ist,

wie in der Malonsäure  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{matrix}$  und in den Acetessigsäureestern (siehe diese). Eine andere Klasse von Nitrosokörpern sind die Nitrosoamine, wie  $(\text{CH}_3)_2\text{N.NO}$ , in denen die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden ist.

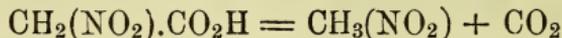
### Nitroaethane $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ .

Die Nitroaethane, welche durch Einwirkung von Silbernitrit auf die Alkyljodide gebildet werden, sind farblose in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeiten. Sie sind ziemlich beständig, destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Sehr bemerkenswerth ist, dass die Nitroaethane einen säureähnlichen Charakter besitzen (abweichend von den Halogensubstitutionsproducten), indem 1 Atom Wasserstoff in ihnen bei der Einwirkung von Aetzalkalien durch Metalle vertreten werden kann:



Einen solchen säurebildenden Einfluss äussert die Nitrogruppe stets auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff; derselbe wird durch den weiteren Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen erhöht, beschränkt sich aber nur auf den Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist. So sind die Körper  $\text{CH}_3.\text{CHBr}(\text{NO}_2)$  Bromnitroaethan,  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  Dinitroaethan,  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  Nitroform etc. starke Säuren, während die Körper  $\text{CH}_3.\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$   $\beta$ -Dinitropropan etc. neutral reagiren und sich mit Basen nicht verbinden.

Nitromethan  $\text{CH}_3.\text{NO}_2$  entsteht auch beim Kochen von chloressigsäurem Kalium  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{K}$  mit Kaliumnitrit, wobei wahrscheinlich zuerst Nitroessigsäure gebildet wird, die in Nitromethan und Kohlendioxyd zerfällt:



Es bildet eine angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und bei  $101^\circ$  siedet. Mit alkoholischer Natronlösung gemengt, giebt es einen krystallinischen Niederschlag  $\text{CH}_2\text{Na}(\text{NO}_2) + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , der über Schwefelsäure den Alkohol verliert. Aus der wässerigen Lösung werden durch Salze der Schwermetalle Metallverbindungen gefällt,

wie  $\text{CH}_2\text{Ag}(\text{NO}_2)$ , welche meist heftig explodiren. Mineralsäuren scheiden aus den Salzen wieder Nitromethan ab. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $150^\circ$  wird Nitromethan in Ameisensäure und Hydroxylamin gespalten:  $\text{CH}_3(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2.\text{OH}$ .

Durch Einwirkung von Chlorwasser auf Natriumnitromethan entsteht Chlornitromethan  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)$ , ein bei  $122^\circ$  siedendes Oel. In gleicher Weise entsteht mit Brom Bromnitromethan  $\text{CH}_2\text{Br}(\text{NO}_2)$  ein sehr stechend riechendes Oel, das bei  $144^\circ$  siedet und aus welchem weiter Dibrom- und Tribrom-nitromethan  $\text{CHBr}_2(\text{NO}_2)$  und  $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$  (Brompikrin, S. 98) gebildet werden. Die drei ersteren Körper reagiren sauer und lösen sich in Alkalien.

Nitroaethan  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NO}_2$  ist dem Nitromethan ganz ähnlich; es siedet bei  $113\text{--}114^\circ$  und hat das specif. Gew. 1,058 bei  $13^\circ$ . Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Aethylamin  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2$  verwandelt. Mit conc. Salzsäure auf  $140^\circ$  erhitzt, zerfällt es in Essigsäure und Hydroxylamin. Die Natriumverbindung  $\text{CH}_3.\text{CHNa}.\text{NO}_2$  wird durch Eisenchlorid blutroth, durch Kupfersulfat dunkelgrün gefärbt.

Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Nitroaethan in wässriger Kalilauge entstehen Bromnitroaethan  $\text{CH}_3.\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ , ein stechend riechendes Oel, das bei  $147^\circ$  siedet, und Dibromnitroaethan  $\text{CH}_3.\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$  bei  $165^\circ$  siedend. Ersteres reagirt stark sauer und löst sich in Natronlauge zu  $\text{CH}_3.\text{CNaBr}(\text{NO}_2)$ , letzteres ist neutral und in Alkalien nicht löslich,

$\alpha$ -Nitropropan  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{NO}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$  siedet bei  $125\text{--}127^\circ$ .

$\beta$ -Nitropropan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{NO}_2$  siedet bei  $115\text{--}117^\circ$ . Beide sind sauer und bilden mit Alkalien Salze,

Das Brom- $\alpha$ -nitropropan  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}(\text{NO}_2)$  bei  $160\text{--}165^\circ$  siedend, reagirt stark sauer und löst sich in Alkalien. Dagegen ist das Dibrom- $\alpha$ -nitropropan  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$ , bei  $185^\circ$  siedend, ein neutraler in Alkalien unlöslicher Körper. Ebenso ist das Brom- $\beta$ -nitropropan  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$  bei  $148\text{--}150^\circ$  siedend, ein neutraler Körper.

Nitrobutane  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{NO}_2$  (vergl. Butylalkohole). Das Normalnitrobutan  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$  siedet bei  $151^\circ$  und giebt durch Reduction Normalbutylamin. Das secundäre Nitrobutan  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{CH}_3 = \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}.\text{NO}_2$  siedet gegen  $140^\circ$ . Das Nitroisobutan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{NO}_2$  siedet bei  $137\text{--}140^\circ$  und riecht Pfeffermünz-ähnlich. Alle drei Nitrobutane sind sauer, lösen sich in

Alkalien und geben Bromderivate. Dagegen ist das Tertiär-nitrobutan  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$ , gegen  $120^\circ$  siedend, ein neutraler, in Alkalien unlöslicher Körper.

Nitroisoamyl  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NO}_2$ , aus Gährungsamylalkohol, siedet bei  $150\text{--}160^\circ$  und giebt Metallverbindungen.

Nitropropylen  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ , Allylnitryl, aus Allylbromid, ist ein bei  $96^\circ$  siedendes Oel.

Nitroalkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NO}_2)$  entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf einige Alkylene und tertiäre Alkohole. So wird aus Isobutylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$  und Trimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$  ein Nitrobutylen  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NO}_2)$  gebildet, das gegen  $156^\circ$  siedet. Ebenso entsteht aus Dimethylaethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\cdot\text{OH}$  ein Nitroamylen  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{NO}_2)$ . Durch Reduction geben jedoch diese Nitroalkylene nicht Amidkörper, sondern spalten den Stickstoff als  $\text{NH}_3$  oder Hydroxylamin ab.

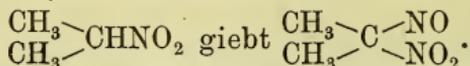
Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten dieser Nitroäthane gegen salpetrige Säure (oder besser  $\text{NO}_2\text{K}$  und Schwefelsäure), je nach dem sie von primären, secundären oder tertiären Radicalen deriviren.

Mischt man die primären Nitrokörper (in denen  $\text{NO}_2$  mit der Gruppe  $\text{CH}_2$  gebunden) mit einer Lösung von  $\text{NO}_2\text{K}$  in conc. Kalilauge und fügt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Lösung anfangs intensiv roth und es entstehen sog. Aethylnitrolsäuren, deren Structur wahrscheinlich der Formel



entspricht. Die Nitrolsäuren sind farblose, krystallinische, in Aether lösliche Körper, die sich wie Säuren verhalten. Ihre Alkalisalze sind dunkelroth gefärbt, — daher auch die anfangs auftretende rothe Färbung, die bei überschüssiger Schwefelsäure verschwindet, bei Alkalizusatz aber wieder auftritt.

Die Nitroverbindungen der secundären Radicale (in denen  $\text{NO}_2$  an  $\text{CH}$  gebunden ist) geben bei der gleichen Behandlung eine dunkelblaue Färbung und scheiden dann farblose Verbindungen, Pseudonitrole ab, die durch Alkalizusatz nicht geröthet werden:

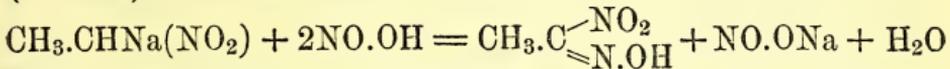


Die Pseudonitrole sind im festen Zustande farblos; im flüssigen Zustande aber, oder in Lösungen, sind sie dunkelblau.

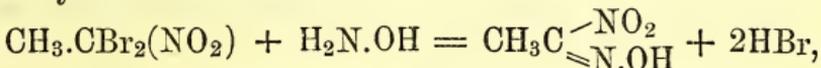
Die Nitroverbindungen der tertiären Radicale, wie  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$ , reagiren dagegen nicht mit salpetriger Säure und geben keine Färbung. Es können daher diese Reactionen als ein sehr empfind-

liches, charakteristisches Mittel dienen, um die primären, secundären und tertiären Alkoholradicale (in ihren Jodiden) von einander zu unterscheiden (das secundäre Nitropentan zeigt die Reaction nicht mehr). Aehnlich lassen sich in einem Gemenge die primären und secundären Nitroderivate gleichzeitig nachweisen (Ber. IX, 539 u. Ann. 180, 139).

Die sog. Alkylnitrolsäuren, durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder  $\text{NO}_2\text{K}$  und Schwefelsäure) auf die Natriumverbindungen der primären Nitroaethane entstehend (s. oben):



können auch synthetisch erhalten werden, wenn man die Dibromnitroaethane in alkoholischer Lösung mit wässrigem Hydroxylamin behandelt:



eine Reaction, durch welche die angenommene Structur der Nitrolsäuren bestätigt wird.

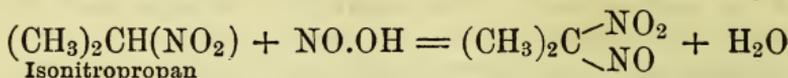
Die Nitrolsäuren sind feste krystallinische, farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Sie sind starke Säuren und lösen sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe zu wenig beständigen Salzen. Durch Zinn und Salzsäure werden sie in Hydroxylamin und die entsprechenden Fettsäuren gespalten. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfallen sie beim Erhitzen in Stickstoffoxyde und Fettsäuren.

Methylnitrolsäure  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{N.OH} \end{array}$  bildet farblose Prismen, die bei  $54^\circ$  schmelzen und in Ameisensäure und Stickstoffoxyde zerfallen.

Aethylnitrolsäure  $\text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{N.OH} \end{array}$  hellgelbe Prismen von süßem Geschmack; schmilzt bei  $81-82^\circ$  und zerfällt in Essigsäure und Stickoxyde.

Propylnitrolsäure  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NO.H} \end{array}$  hellgelbe Prismen, die bei  $60^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Die sog. Pseudonitrole, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroaethane entstehend (S. 94):

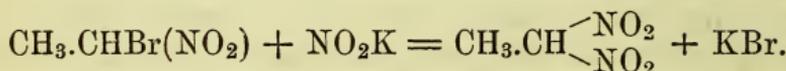


sind als Nitro-nitrosoverbindungen aufzufassen. Es sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos, in geschmolzenem Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen. Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu Dinitrokörpern oxydirt.

Propylpseudonitrol  $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{NO}}{\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}}$ , Nitro-nitrosoopropan, ein weisses Pulver, das aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen krystallisirt. Schmilzt bei  $76^\circ$  zu einer dunkelblauen Flüssigkeit und zersetzt sich in Stickoxyde und Dinitropropan. Mit Chromsäure bildet es  $\beta$ -Dinitropropan und Aceton.

Butylpseudonitrol  $\text{C}_2\text{H}_5\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}}$  eine farblose Krystallmasse, die bei  $58^\circ$  schmilzt; geschmolzen oder gelöst ist es tiefblau.

Dinitroderivate der Aethane entstehen durch Oxydation der Pseudonitrole und durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Monobromderivate der Nitroaethane:



Ferner werden sie auch aus Acetonen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure gebildet. So entsteht aus Diaethylketon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$  Dinitroaethan, aus Dipropylketon  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$   $\alpha$ -Dinitropropan etc. (Ber. 12, 287).

Dinitroaethan  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , aus Bromnitroaethan, ist ein farbloses Oel vom sp. Gew. 1,35 bei  $23^\circ$ ; siedet bei  $185\text{--}186^\circ$ . Durch Zinn und Salzsäure wird es in Hydroxylamin, Aldehyd und Essigsäure gespalten. Es reagirt stark sauer und löst sich in Kalilauge zu  $\text{CH}_3.\text{CK}(\text{NO}_2)_2$ , das in gelben Prismen krystallisirt. Mit Brom entsteht  $\text{CH}_3.\text{CBr}(\text{NO}_2)_2$ , ein nicht destillirbares Oel.

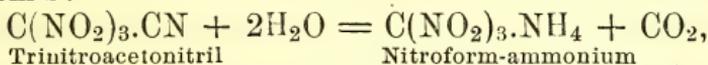
$\alpha$ -Dinitropropan  $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , aus Bromnitropropan, ein farbloses Oel vom sp. Gew. 1,258 bei  $22^\circ$ ; siedet bei  $189^\circ$ . Reagirt sauer und löst sich in Alkalien zu Salzen.

$\beta$ -Dinitropropan  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ , durch Oxydation von Propylpseudonitrol erhalten, bildet weisse kampferehnliche Krystalle, schmilzt bei  $53^\circ$  und siedet bei  $185,5^\circ$ . Es ist neutral und in Alkalien unlöslich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Aceton und Hydroxylamin gespalten.

$\beta$ -Dinitrobutan  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$  aus Butylpseudonitrol, siedet bei  $199^\circ$  und löst sich nicht in Alkalien. Mit Zinn und Salzsäure giebt es Hydroxylamin und Methylaethylketon.

Unter den durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Nitrokörpern sind zu bemerken:

**Nitroform**  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ , Trinitromethan, bildet sich in geringer Menge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen. Am bequemsten gewinnt man es aus dem Trinitroacetonitril  $\text{C}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}$  (siehe dieses). Kocht man letzteres mit Wasser, so entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd das Ammoniumsalz des Nitroform's:



als ein gelber krystallinischer Körper, aus welchem durch conc. Schwefelsäure das freie Nitroform ausgeschieden wird.

Das Nitroform bildet ein farbloses dickes Oel, das unter  $+15^\circ$  zu einer in Würfeln krystallisirenden Masse erstarrt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser mit gelber Farbe. Bei raschem Erhitzen explodirt es.

Das Nitroform verhält sich wie eine starke Säure; die Gegenwart der drei Nitrogruppen ertheilt dem mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff den sauren Charakter. Es verbindet sich daher mit Ammoniak und den Alkalien zu Salzen, wie  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{K}$ , aus welchen durch Säuren wieder Nitroform ausgeschieden wird (v. S. 92). Der Wasserstoff des Nitroform's kann ferner auch durch Brom und  $\text{NO}_2$  vertreten werden.

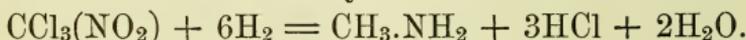
**Bromnitroform**  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$ , Bromtrinitromethan, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in die wässerige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Es ist ein weisser, krystallinischer Körper, der bei  $+12^\circ$  schmilzt. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich unzersetzt.

**Tetranitromethan**  $C(NO_2)_4$ , Nitrokohlenstoff, wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses Oel, das krystallinisch erstarrt und bei  $13^\circ$  schmilzt. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt unzersetzt bei  $126^\circ$ .

**Chlorpikrin**  $C(NO_2)Cl_3$ , Nitrochloroform, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen (wie Chloral), wie auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper (wie Knallquecksilber, Pikrinsäure und Nitromethan).

Zur Gewinnung von Chlorpikrin rührt man 10 Th. frischen Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Brei an, bringt das Gemenge in eine Retorte und fügt die auf  $30^\circ$  erwärmte, gesättigte Lösung von 1 Th. Pikrinsäure hinzu. Die Einwirkung findet dann meist ohne weiteres Erwärmen statt, und es destillirt mit den Wasserdämpfen Chlorpikrin über (Ann. 139, 111).

Das Chlorpikrin ist eine farblose, bei  $112^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,692 bei  $0^\circ$ . Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:



**Brompikrin**  $CBr_3(NO_2)$  entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 93). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich und erstarrt unter  $+10^\circ$ . Im Vacuum kann es unzersetzt destillirt werden.

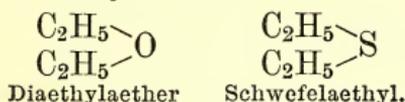
---

## Alkohole, Säuren und deren Derivate.

Von den Kohlenwasserstoffen, den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, leiten sich alle anderen Verbindungen durch Vertretung der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ab. Die verschiedenen chemischen Körperfamilien, in ihren specifischen Eigenschaften, sind durch das Vorhandensein solcher substituierenden Seitengrup-

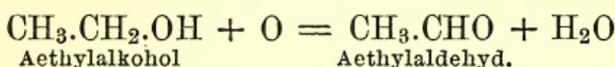
pen charakterisirt. So enthalten die Alkohole die Gruppe OH, die Aldehyde die Gruppe CHO, die Säuren die Gruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  etc. Wir werden im Folgenden die Kohlenstoffverbindungen nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Seitengruppen, die eines fernern Austausches fähig sind, betrachten — als einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige etc. Verbindungen. An jede dieser Gruppe reihen sich dann andere, in nahem genetischen Zusammenhang mit ihnen stehende Körper.

Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe durch die Hydroxylgruppe OH entstehen die einwerthigen Alkohole z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , in denen der Wasserstoff der Gruppe OH eines weitem Austausches fähig ist. Ihnen entsprechen die einwerthigen Thioalkohole oder Mercaptane — wie Aethylmercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ . Durch Bindung zweier einwerthiger Alkoholradicale an ein Sauerstoffatom entstehen die Aether; ihnen entsprechen die Thioaether oder Schwefelalkyle:

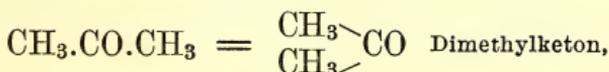


Als weitere Verbindungen der Alkoholradicale erscheinen die Amine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , Phosphine und die sog. metallorganischen Verbindungen.

Werden 2 Atome Wasserstoff einer Methylgruppe  $\text{CH}_3$  der Kohlenwasserstoffe durch 1 Atom Sauerstoff vertreten, so entstehen die Aldehyde, welche leicht durch Oxydation der Alkohole erhalten werden können:

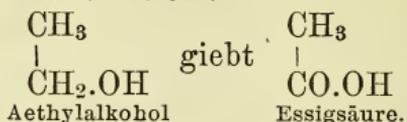


Die Gruppe  $-\text{CHO}$  (Aldehydgruppe) ist für die Aldehyde charakteristisch. Werden 2 Atome Wasserstoff eines mittelständigen C-Atoms (s. S. 24) durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt, so entstehen die Ketone, wie

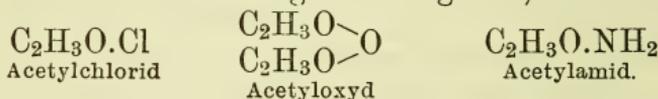


welche durch die an zwei C-Atome gebundene Gruppe CO charakterisirt sind.

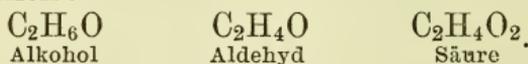
Ersetzt man in den Alkoholen die 2 Atome Wasserstoff des mit OH gebundenen Kohlenstoffs durch O, so entstehen die einbasischen Säuren:



Das Charakteristikon der Carbonsäuren ist die Carboxyl genannte Gruppe  $-\text{CO.OH}$ , in welcher der Wasserstoff leicht durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzt werden kann. Andererseits können die Säuren als Verbindungen von Hydroxyl OH mit den restirenden Atomgruppen (wie  $\text{CH}_3.\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , Acetyl), welche man als Säureradicalen bezeichnet, betrachtet werden. Aehnlich den Alkoholradicalen vermögen die Säureradicalen weitere Verbindungen einzugehen, wie

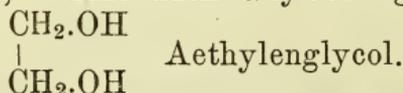


Der empirische Zusammenhang zwischen den Alkoholen, Aldehyden (oder Ketonen) und Säuren ist aus folgenden Formeln ersichtlich:

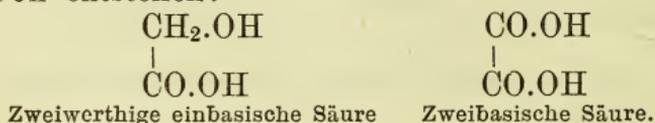


Ganz in derselben Weise wie von den Grenzkohlenwasserstoffen, leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (den Alkylenen und Acetylenen) ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. ab.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffe durch Hydroxyle entstehen die zweiwerthigen Alkohole, welche auch Glycole genannt werden:



In denselben können zweimal zwei H-atome durch Sauerstoff vertreten werden, wodurch die zweiwerthigen einbasischen und die zweiwerthigen zweibasischen Säuren entstehen:



Die Basicität der Säuren wird durch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle  $\text{CO.OH}$  bedingt, während man mit Werthigkeit die Zahl der in ihnen enthaltenen Hydroxyle bezeichnet.

In derselben Weise leiten sich von den dreiwertigen Alkoholen dreiwertige (trihydrische) ein-, zwei- und dreibasische Säuren ab, u. s. w.

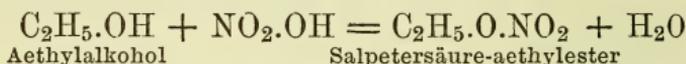
Die Beziehungen zwischen den Alkoholen und Säuren, ihrer Werthigkeit und Basicität nach, sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Alkohole	Säuren		
		1-basische	2-basische	3-basische
Einwerthige	$\text{CH}_3.\text{OH}$ Methylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ Aethylalkohol —	$\text{CHO.OH}$ Ameisensäure $\text{CH}_3.\text{CO.OH}$ Essigsäure —		
Zweiwerthige	$\text{CH}_2.\text{OH}$   $\text{CH}_2.\text{OH}$ Aethylenglycol $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ Propylenglycol	$\text{CH}_2.\text{OH}$   $\text{CO.OH}$ Glycolsäure $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{—OH} \\ \text{—CO.OH} \end{matrix}$ Milchsäure	$\text{CO.OH}$   $\text{CO.OH}$ Oxalsäure $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{—CO.OH} \\ \text{—CO.OH} \end{matrix}$ Malonsäure	
Dreiwertige	$\text{CH}_2.\text{OH}$   $\text{CH.OH}$   $\text{CH}_2.\text{OH}$ Glycerin	$\text{CH}_2.\text{OH}$   $\text{CH.OH}$   $\text{CO.OH}$ Glycerinsäure	$\text{CO.OH}$   $\text{CH.OH}$   $\text{CO.OH}$ Oxymalonsäure	$\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ Tricarballylsäure
Vierwerth.	$\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$ Erythrit	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{OH})_4$ Erythritsäure	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ Weinsäure	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3(\text{OH})_4$ Citronensäure
Sechswerth.	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ Mannit	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}(\text{OH})_6$ Mannitsäure	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_6$ Schleimsäure	—

## Einwerthige Verbindungen.

### Einwerthige Alkohole.

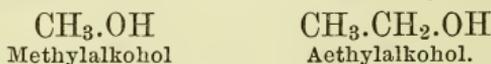
Die einwerthigen Alkohole enthalten eine Hydroxylgruppe OH; der zweiwerthige Sauerstoff verbindet das einwerthige Alkoholradical mit Wasserstoff:  $\text{CH}_3\text{O.H}$ , Methylalkohol. Dieser Alkohol-Wasserstoff zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohole, durch Säureradicaler ersetzt zu werden, wobei die zusammengesetzten Aether oder Ester entstehen, welche den Mineralsalzen entsprechen:



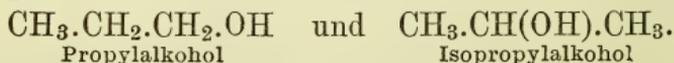
Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:



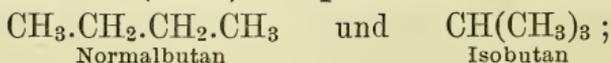
*Structur der einwerthigen Alkohole.* Die möglichen Isomeren der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten und entsprechen ganz den Isomeren der Monohalogenproducte (S. 28). Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur ein Structurfall möglich:



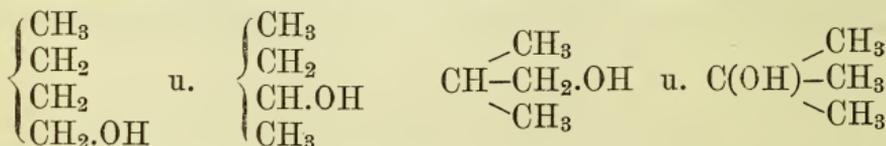
Vom Propan  $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  leiten sich zwei Isomere ab:



Der Formel  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (S. 56) entsprechen zwei Isomere:

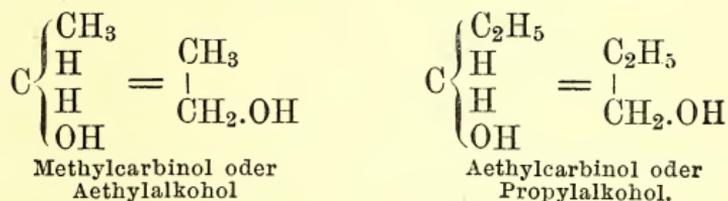


von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

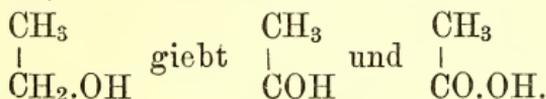


Prim. Butylalkoh. Secund. Butylalkoh. Prim. Isobutylalkoh. Tert. Isobutylalkoh.

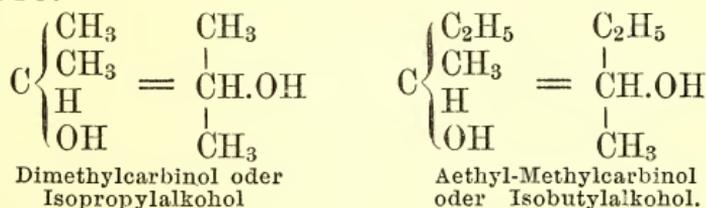
Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole ist folgende. Man betrachtet sie als Derivate des Methylalkohols oder Carbinols  $\text{CH}_3.\text{OH}$ . Durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Carbinol durch Alkyle (S. 32) entstehen die primären Alkohole:



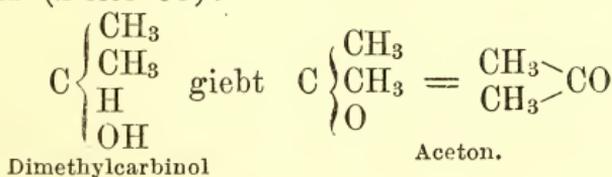
Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 24) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden. Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die Gruppe  $\text{COH}$  enthalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe  $\text{CO}_2\text{H}$ ) übergehen (v. S. 100):



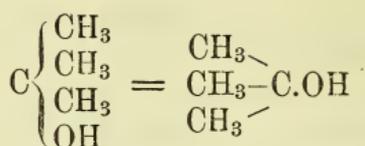
Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol  $\text{CH}_3.\text{OH}$  durch Alkyle entstehen die secundären Alkohole:



In den secundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden. Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (Seite 99):



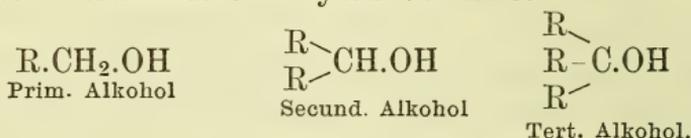
Sind schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole:



Trimethylcarbinol.

Die tertiären Alkohole vermögen keine entsprechenden Aldehyde, Säuren oder Ketone zu bilden. Bei der Einwirkung starker Oxydationsmittel erleiden sie eine Zersetzung, wobei Säuren mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen entstehen.

Demnach enthalten die primären Alkohole die Gruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$  gebunden an *ein* Alkoholradical (oder im Methylalkohol an Wasserstoff); den secundären Alkoholen ist die an 2 Alkyle gebundene Gruppe  $\text{CH.OH}$  eigen; während in den tertiären Alkoholen das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom noch mit 3 Alkylen verkettet ist:



Die secundären und tertiären Alkohole werden auch, im Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen, als Pseudoalkohole bezeichnet; gemeinsam mit letzteren kommt ihnen die Fähigkeit zu, Ester zu bilden (S. 102).

*Bildungsweisen der Alkohole.* Die wichtigsten allgemeinen Methoden zur Darstellung der einwerthigen Alkohole sind folgende:

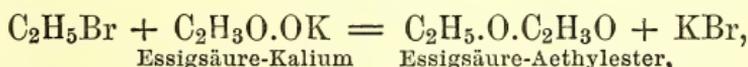
1) Ersetzung des Halogens der monosubstituirten Kohlenwasserstoffe durch die Hydroxylgruppe. Es geschieht dies am leichtesten durch Einwirkung von frischgefälltem feuchtem Silberoxyd, welches hierbei wie ein Hydroxyd wirkt:



In vielen Fällen geschieht die Umwandlung zweckmässiger durch Erhitzen der Halogenverbindungen mit Bleioxyd und Wasser, wobei die Bildung von Alkylenen vermieden wird.

Die Jodide sind hierbei reactionsfähiger als die Chloride oder Bromide. Auch durch Erhitzen mit Wasser allein findet bei höherer Temperatur eine theilweise Umsetzung der Halogenverbindungen in Hydroxyde statt. Besonders leicht reagiren die Halogenverbindungen der secundären und tertiären Radicale, die mit 10—15 Volum Wasser auf 100° längere Zeit erhitzt, vollständig in die Alkohole umgewandelt werden können (Ann. 186, 390).

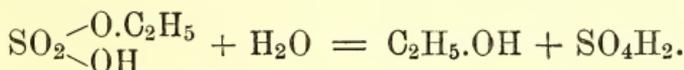
Zweckmässiger ist es häufig, die Halogenverbindungen zuerst durch Erhitzen mit essigsauerm Silber oder Kalium in Essigsäure-Ester überzuführen:



aus welchen dann durch Kochen mit Kali- oder Natronlösung (durch Verseifen) die Alkohole gewonnen werden:

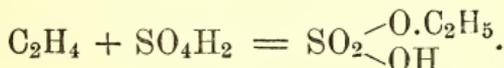


2) Zersetzung der Aetherschwefelsäuren durch Kochen mit Wasser:

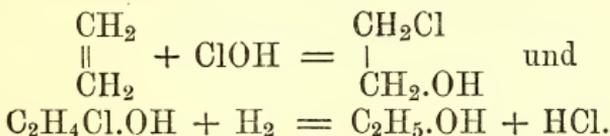


Aethylschwefelsäure

Die Aetherschwefelsäuren aber können leicht durch directe Vereinigung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure gewonnen werden (vergl. S. 63):

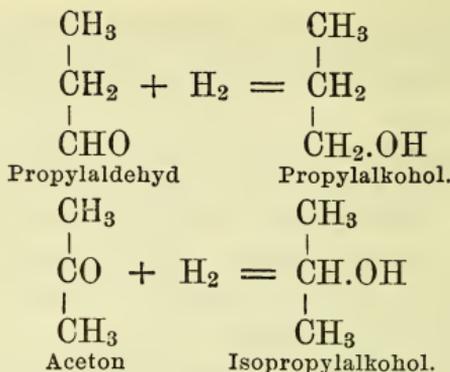


Eine ähnliche Umwandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Alkohole wird mittelst der unterchlorigen Säure erreicht; die zunächst entstehenden Chloride werden weiter durch nascirenden Wasserstoff reducirt:

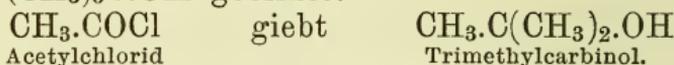


Manche Alkylene (wie Iso- u. Pseudobutylene) lösen sich direct in verdünnter Salpetersäure unter Aufnahme von Wasser zu Alkoholen (Ann. 180, 245).

3) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Aldehyde und Ketone, wobei die ersteren primäre, letztere aber secundäre Alkohole bilden (vergl. S. 103):

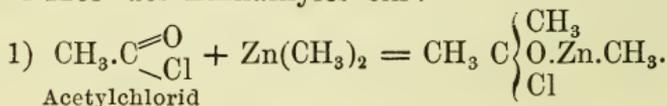


4) Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche zur Entdeckung der tertiären Alkohole geführt hat, besteht in der Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkyle auf die Chloride der Säureradiale und in der weiteren Umwandlung des Reactionsproductes mit Wasser (Butlerow). So wird aus Acetylchlorid und Zinkmethyl das Trimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$  gebildet:

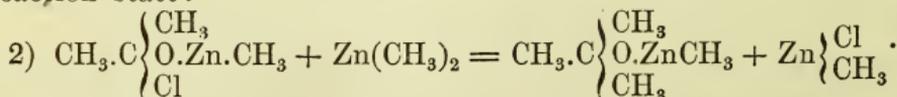


Man fügt das Säurechlorid (1 Mol.) tropfenweise zu dem in Eis gekühlten Zinkalkyl (2 Mol.) und lässt in der Kälte einige Stunden stehen bis die Masse krystallinisch erstarrt ist. Alsdann lässt man noch 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und zersetzt dann das Product mit Eiswasser. Bei früherer Einwirkung von Wasser entstehen Ketone (Ann. 188, 121 u. 113).

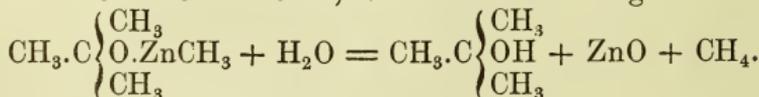
Der Mechanismus der Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt nur 1 Mol des Zinkalkyles ein:



Der entstandene Körper bildet mit dem 2. Mol. Zinkalkyl ein krystallinisches Product, welches sogleich mit Wasser zersetzt Aceton gibt. Bei längerem Stehen jedoch findet eine weitere Reaction statt:

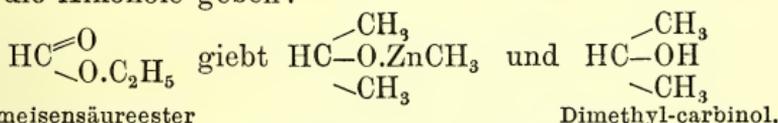


Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht aus dem ersteren Körper ein tertiärer Alkohol, nach der Gleichung:



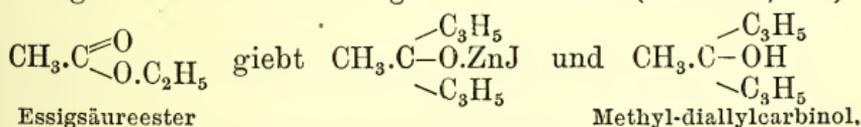
Nimmt man zur zweiten Phasis die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es dieses einzuführen und so tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten. (Ann. 175, 261 u. 188, 110, 122.)

5) In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureester bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einfacher von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, secundäre Alkohole. Es werden zunächst krystallinische Zwischenproducte gebildet, welche mit Wasser die Alkohole geben:

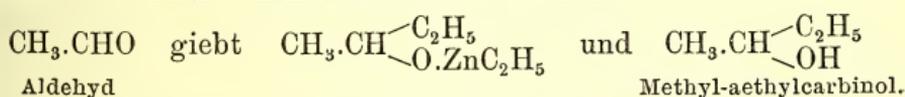


Wendet man bei der zweiten Phasis der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder wirkt man mit einem Gemenge von 2 Alkyljodiden und Zink ein, so lassen sich auch hier zwei verschiedene Alkyle einführen (Ann. 175, 362, 374).

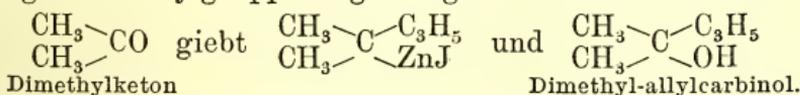
In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyljodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (Ann. 185, 175):



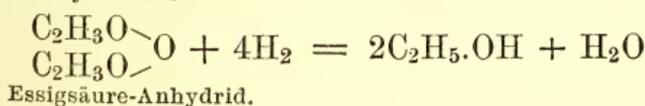
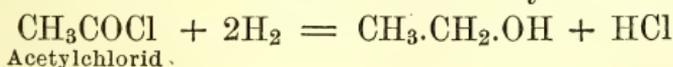
Lässt man Zinkalkyle auf Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phasis bildet mit Wasser einen secundären Alkohol:



In ähnlicher Weise entstehen aus den Ketonen bei Einwirkung von Zink und Allyljodid (nicht aber von Aethyljodid) durch Einführung einer Allylgruppe ungesättigte tertiäre Alkohole:

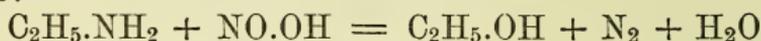


6) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Chloride der Säureradikale oder die Anhydride der Säuren:



Es dient diese Methode namentlich zur Darstellung von normalen Alkoholen. Als Reductionsmittel wendet man Natriumamalgam oder besser Natrium an (Ber. IX. 1312).

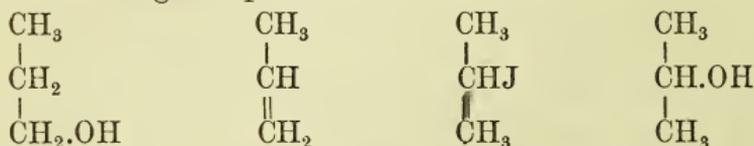
7) Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine:



Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre Alkohole gebildet werden.

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden, bilden sich die Alkohole noch bei verschiedenen anderen Reactionen. Practisch wichtig ist ihre Bildung bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohol entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren, als fertige Naturproducte vor.

Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre. Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  über (S. 61). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (vergl. S. 78). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:



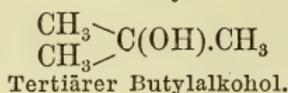
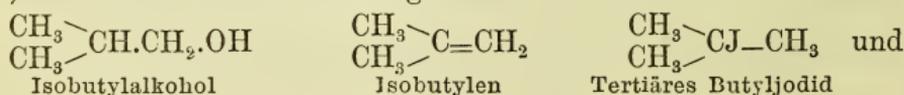
Propylalkohol

Propylen

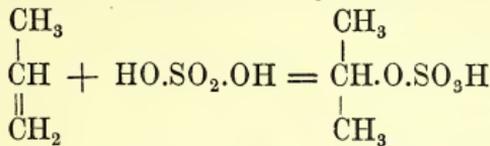
Isopropyljodid

Isopropylalkohol.

Gänzlich in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe  $\text{CH}_2.\text{OH}$  mit einem secundären Radical gebunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:



Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  entstehenden Aetherschwefelsäuren (Seite 63) enthalten den Schwefelsäurerest an dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatom gebunden:



Durch Kochen der Aetherschwefelsäuren mit Wasser entsteht dann der entsprechende Alkohol.

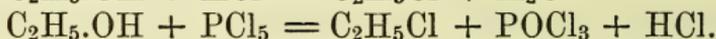
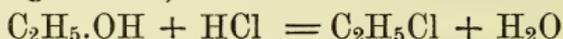
*Eigenschaften und Umwandlungen.* Die Alkohole sind neutrale, weder basisch noch sauer reagirende Körper. Sie zeigen aber darin eine Aehnlichkeit mit den Basen (den basischen Hydroxylverbindungen), dass sie bei der Zusammenwirkung mit Säuren Ester (zusammengesetzte Aether) bilden, die den Salzen entsprechen. Hierbei wird der Wasserstoff der OH-Gruppe durch das Säureradical ersetzt (S. 102). Ebenso kann der Alkoholwasserstoff durch Na und K vertreten werden, wodurch die sog. Metallalkoholate entstehen.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Gradation mit Zunahme des Moleculargewichtes, wie andere Körper homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von charakteristischem Alkoholgeruch; die mittleren sind mehr ölig und in Wasser schwerlöslich, während die höheren feste, krystallinische Körper darstellen, ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Siedepunkte steigen regelmässig (bei gleicher Structur) mit Erhöhung des Moleculargewichtes, und zwar um etwa  $19^\circ$  für die Differenz von  $\text{CH}_2$ . Die primären Alkohole sieden höher (um etwa  $5^\circ$ ) als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Siedepunkte erniedrigt werden (s. S. 57). Die höheren Glieder sind nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfallen theilweise bei der Destillation in Wasser- und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  (S. 61).

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (wie Kaliumchromat und Schwefelsäure) gehen die primären Alkohole zuerst in Aldehyde, dann in Säuren über; die secundären

bilden Ketone, während die tertiären Alkohole eine Zersetzung erleiden (S. 104). Sehr leicht lassen sich die drei Arten von Alkoholen unterscheiden, indem man sie in ihre Jodide und dann in die Nitroverbindungen überführt, welche die charakteristischen Farbenreactionen geben (s. S. 94).

Durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren, oder besser mit den Halogenverbindungen des Phosphors werden die Alkohole in die entsprechenden Haloidverbindungen überführt (vergl. S. 74):



Man bezeichnet daher diese Derivate auch als Halogenester der Alkohole.

Indem man auf die so erhaltenen Haloidverbindungen mit nascirendem Wasserstoff einwirkt, erreicht man die Rückwandelung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Andere Umwandlungen der Alkohole werden im Weiteren besprochen werden.

### 1. Grenzalkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{OH}$ .

Methylalkohol	$\text{CH}_4\text{O}$	$= \text{CH}_3.\text{OH}$
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$= \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$
Propylalkohole	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$= \text{C}_3\text{H}_7.\text{OH}$
Butylalkohole	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$= \text{C}_4\text{H}_9.\text{OH}$
Amylalkohole	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	$= \text{C}_5\text{H}_{11}.\text{OH}$
Hexylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$= \text{C}_6\text{H}_{13}.\text{OH}$
Heptylalkohole	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	$= \text{C}_7\text{H}_{15}.\text{OH}$
—	—	—
Cetylalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	$= \text{C}_{16}\text{H}_{33}.\text{OH}$
—	—	—
Cerylalkohol	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$	$= \text{C}_{27}\text{H}_{55}.\text{OH}$
Melissylalkohol	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$	$= \text{C}_{30}\text{H}_{61}.\text{OH}$

1. Methylalkohol  $\text{CH}_3.\text{OH}$ , Holzgeist, findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes. Die Methylgruppe kommt in verschiedenen Naturprodukten vor, und kann aus ihnen als Methylalkohol abgeschieden werden. So

kann aus dem Gaultheriaöl, dem Methylester der Salicylsäure, durch Kochen mit Kalilauge Methylalkohol gewonnen werden.

Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit, von geistigem Geruch, die bei  $66^{\circ}$  siedet (die scheinbare Siedetemperatur kann nach der Natur des Gefäßes sehr variieren); sein sp. Gew. beträgt 0,796 bei  $20^{\circ}$ . Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Die Mischungen mit Wasser zeigen ein nahezu gleiches specif. Gewicht, wie die Gemenge von Aethylalkohol mit Wasser von gleichem Gehalt.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Destillation von Holz gewonnene wässerige Destillat, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäure-Methylester und einige andere Körper enthält, über gebrannten Kalk destillirt. Der so gewonnene rohe Holzgeist enthält noch hauptsächlich Aceton. Zur weitem Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet. Letztere wird abgeschieden, durch Trocknen vom Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässriger Methylalkohol übergeht, der durch Kalk entwässert werden kann. In ganz reinem Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden Oxalsäure-methylesters oder des leicht darstellbaren Ameisensäureesters mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol in Wasser lösliches Methyloxyd gebildet wird. Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  über (Ber. 9, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (Ber. 13, 1000).

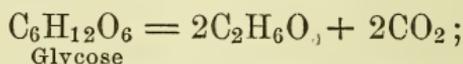
Der Holzgeist wird zum Brennen und zur Bereitung von Firnissen benutzt. Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ , die in glänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisirt; der Methylalkohol verhält sich in ihr ähnlich wie Krystallwasser. Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten, wie  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (siehe Kaliumaethylat). Baryumoxyd löst sich im Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung ( $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_4\text{O}$ ).

Mit Natronkalk geglüht bildet Methylalkohol ameisen-saures Natrium:



Durch Oxydationsmittel, wie auch durch Luft bei Gegenwart von Plationmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydirt.

2. **Aethylalkohol**  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ , Weingeist, kann aus Aethylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , wie auch aus Aethylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ , nach den angegebenen allgemeinen Methoden gewonnen werden (vergl. S. 105). Practisch wichtig ist seine Bildung bei der geistigen Gärung verschiedener Zuckerarten, wie Traubenzucker, Invertzucker, Maltose. Diese Gärung wird durch den Lebensprozess der Hefezellen hervorgerufen; sie findet nur in verdünnter wässriger Lösung statt, bei Temperaturen von 5—30°, und verlangt die Gegenwart von mineralischen Salzen (namentlich phosphorsauren) und stickstoffhaltigen Substanzen (vergl. Gärung). Auch ohne Anwesenheit von Hefe kann die geistige Gärung unter gewissen Umständen in unversehrten reifen Früchten stattfinden. Die Zuckerarten zerfallen bei der Gärung hauptsächlich in Aethylalkohol und Kohlendioxyd:



zugleich bilden sich auch in geringer Menge andere Verbindungen, wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol (die Fuselöle), Glycerin, Bernsteinsäure.

Der aus der gegorenen wässrigen Lösung (der gegorenen Maische) durch Destillation gewonnene Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten fractionirt destillirt (vergl. S. 41). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90—96 % Alkohol enthaltend, welcher in der Technik Sprit genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus völlig fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält.

Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95—90 % Alkohol) mit wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorcalcium, geglühte Pottasche oder am besten mit gebranntem Kalk (Ann. 160, 249) oder mit Baryumoxyd. Ganz wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxyd mit gelber Farbe. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei

bei mehr als 3 % Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von sehr wenig Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (Ber. 10, 927). Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man, entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. dieses) oder indem man ihn mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (Ber. 13, 1002).

Der absolute reine Alkohol besitzt einen angenehm ätherischen Geruch, siedet bei  $78,3^{\circ}$  und zeigt das specif. Gew. 0,80625 bei  $0^{\circ}$ , — 0,78945 bei  $20^{\circ}$ . Bei  $-90^{\circ}$  wird er dickflüssig. Er absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mischen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der Formel  $C_2H_6O + 3H_2O$  entspricht. Der Gehalt wässriger Lösungen an Alkohol wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter) oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben.

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Alkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten andern Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 13 Vol. Stickstoff.

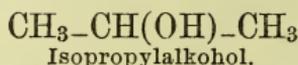
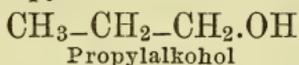
Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Kalium und Natrium lösen sich in Aethylalkohol (wie auch in allen anderen Alkoholen) unter Ausscheidung von Wasserstoff der Hydroxylgruppe zu sog. Metallalkoholaten, wie  $C_2H_5.ONa$ . Es gelingt aber nicht, allen Alkohol umzuwandeln; destillirt man den überschüssigen Alkohol ab, so hinterbleiben weisse krystallinische Verbindungen von  $C_2H_5.ONa$  oder  $C_2H_5.OK$  mit 2 und 3 Mol. Alkohol. Letzterer entweicht erst gegen  $200^{\circ}$  und es hinterbleiben dann die reinen Alkoholate als weisse, voluminöse Pulver. Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Natriumhydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von  $KOH$  und  $NaOH$  in starkem

Alkohol. Auch andere Metalloxyde, wie Bariumoxyd, geben ähnliche Alkoholate. Bei der Einwirkung von Aluminium und Jod auf Aethylalkohol, wie auch auf andere Alkohole, entstehen Aluminium-Alkoholate wie  $\text{Al}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$ , welche im Vacuum destillirbar sind.

Durch Oxydationsmittel (wie  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft) wird der Aethylalkohol in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt. Durch Salpetersäure wird er bei  $20\text{--}30^\circ$  zu Glyoxal, Glyoxalsäure. Glycolsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Chlor und Brom entsteht Chloral  $\text{CCl}_3\text{CHO}$ , resp. Bromal  $\text{CBr}_3\text{CHO}$ .

### 3. Propylalkohole $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ :



Der normale Propylalkohol  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$  bildet sich bei der Gährung der Zuckerarten und der Weintrester, und kann durch fractionirte Destillation aus dem Fuselöl abgetrennt werden. Ganz rein erhält man ihn aus dem Bromid, durch Ueberführung desselben in den Essigsäureester und Zersetzen des letzteren mit Kalilauge. Ferner kann er künstlich erhalten werden aus Propylaldehyd und aus Propionsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam). Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,8044 bei  $20^\circ$ , die bei  $97,4^\circ$  siedet. Der Siedepunkt wird durch eine geringe Beimengung von Wasser stark abgeändert, indem ein Hydrat ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) entsteht, das bei  $87^\circ$  siedet. Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältniss, wird aber durch Calciumchlorid und andere Salze aus der wässrigen Lösung wieder abgetrennt. Er löst sich daher nicht in einer gesättigten, kalten Chlorcalciumlösung, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann.

Durch Oxydationsmittel geht er in Propionaldehyd und Propionsäure über. Mit 5 Vol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  erhitzt bildet er Propylen. Sein Chlorid siedet bei  $46,5^\circ$ , das Bromid bei  $71^\circ$ , das Jodid bei  $102^\circ$  (S. 79).

Der secundäre oder Isopropylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.OH}$ , Dimethylcarbinol, wird aus Isopropyljodid (S. 79), und durch

Einwirkung von Natriumamalgam auf Aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  gewonnen. Ferner entsteht er: durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Acrolein  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ , Propylenoxyd  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  und auf Dichlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2.\text{OH}$ ; durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Glycoljodhydrin  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}.\text{OH}$ ; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Propylamin (v. S. 108); ferner aus Ameisensäureester mittelst Zink u.  $\text{CH}_3\text{J}$  (S. 107).

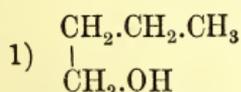
Zur Darstellung von Isopropylalkohol wird das Gemenge von 1 Vol. Aceton mit 5 Vol. Wasser mit flüssigem Natriumamalgam geschüttelt und das Destillat wiederholt derselben Behandlung unterworfen, bis eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen. Man destillirt dann ab, entwässert das Destillat mit geglühter Pottasche und mengt es mit gepulvertem Calciumchlorid. Die hierbei entstehende krystallinische Verbindung verliert über Schwefelsäure alles anhängende Aceton und zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CaCl}_2$  und Isopropylalkohol.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf  $100^\circ$  (Ann. 186, 391).

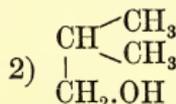
Der Isopropylalkohol bildet eine bei  $82,8^\circ$  siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,7887 bei  $20^\circ$ . Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; durch Pottasche wird er aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Durch Oxydationsmittel geht er in Aceton über. Sein Chlorid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  siedet bei  $37^\circ$ , das Bromid bei  $60-63^\circ$ , das Jodid bei  $89^\circ$  (S. 79). Der Benzoësäureester  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{O}.\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  zerfällt beim Destilliren in Benzoësäure und Propylen.

#### 4. Butylalkohole $\text{C}_4\text{H}_9.\text{OH}$ .

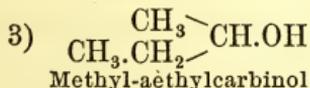
Der Theorie nach sind deren 4 Isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 102):



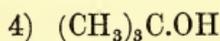
Normaler Butylalkohol  
Propylcarbinol



Isobutylalkohol  
Isopropylcarbinol



Methyl-äthylcarbinol



Trimethylcarbinol.

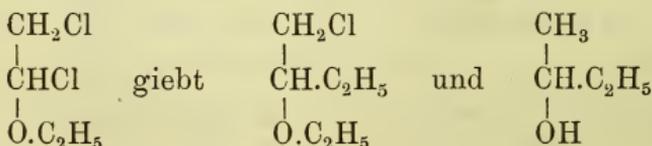
1) Der normale Butylalkohol  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}_2.\text{OH}$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf normalen Butylaldehyd  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{COH}$ ,

auf Butyrylchlorid  $C_3H_7.CO.Cl$  und auf Buttersäureanhydrid. Interessant ist ferner seine Bildung aus Glycerin durch Schizomycesgährung (Ber. 9, 1349). Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,8099 bei  $20^\circ$ , die bei  $116,8^\circ$  siedet. Löst sich in 12 Vol. Wasser bei  $22^\circ$ ; Calciumchlorid und andere Salze scheiden ihn aus der Lösung wieder aus. Durch Oxydation geht er in Butylaldehyd und in Buttersäure über. Sein Chlorid  $C_3H_7.CH_2Cl$  siedet bei  $77,6^\circ$ ; das Bromid bei  $99,8^\circ$ ; das Jodid bei  $120^\circ$ .

2) Der Isobutylalkohol  $C_3H_7.CH_2.OH$ , Gährungsbutylalkohol, findet sich im Fuselöl, namentlich von Kartoffelweingeist. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,8020 bei  $20^\circ$ , die bei  $108,4^\circ$  siedet. Löst sich in 10 Th. Wasser und wird durch Salze wieder ausgeschieden. Durch Oxydation bildet er Isobuttersäure. Sein Chlorid  $C_4H_9Cl$  siedet bei  $69^\circ$ , das Bromid bei  $92^\circ$ , das Jodid bei  $121^\circ$ . Durch Erhitzen auf  $240^\circ$  wird das Bromid in tertiäres Butylbromid umgewandelt; es entsteht wahrscheinlich zuerst  $(CH_3)_2CH:CH_2$ , das dann mit  $HBr$   $(CH_3)_3CBr$  bildet (S. 78).

Erhitzt man den Isobutylalkohol mit  $HCl$ ,  $HBr$  oder  $HJ$ , so entstehen ausser den normalen Halogenestern des Isobutylalkohols  $(CH_3)_2.CH.CH_2X$ , auch solche des Trimethylcarbinols  $(CH_3)_3.CX$ , indem aus ersteren Isobutylene  $(CH_3)_2C:CH_2$  gebildet wird, welches sich mit den Halogenwasserstoffen zu  $(CH_3)_2CX.CH_3$  verbindet (S. 108).

3) Methyl-aethylcarbinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH.OH$  (Butylenhydrat) entsteht aus dem entsprechenden Jodid, das aus Erythrit  $C_4H_6(OH)_4$  durch Einwirkung von  $HJ$ -Säure erhalten wird (s. S. 78); dasselbe Jodid entsteht auch aus dem normalen Butylen (vergl. S. 66 und 108). Ferner entsteht es aus Ameisensäureester mittelst  $Zn$  und  $CH_3J$  und  $C_2H_5J$ , und aus dem sog. Bichloraether  $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$  durch Einwirkung von Zinkaethyl und  $HJ$ -Säure:



Es ist eine stark riechende Flüssigkeit, die bei  $98-100^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,827 bei  $0^\circ$ . Auf  $240-250^\circ$  erhitzt, zerfällt es in Wasser und  $\beta$ -Butylen  $CH_3.CH:CH.CH_3$ . Bei der Oxydation giebt es Methyl-aethylketon  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > CO$ . Sein Jodid siedet bei  $119-120^\circ$ .

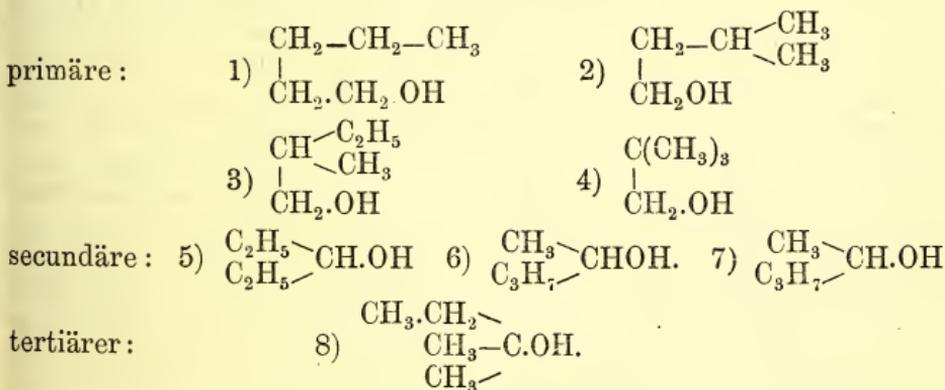
4) Trimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$ , tertiärer Butylalkohol, ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten und entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl (S. 106). Ferner kann es aus dem Gährungsbutylalkohol vermittelst des Isobutylens erhalten werden (vergl. S. 108).

Der tertiäre Butylalkohol krystallisirt in völlig wasserfreiem Zustande, in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei  $28^\circ$  schmelzen, und siedet bei  $83-84^\circ$ . Das sp. Gew. beträgt 0,7788 bei  $30^\circ$ . Er mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und bildet mit ihm ein Hydrat  $(2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2\text{O})$ , das in einer Kältemischung krystallisirt und bei  $80^\circ$  siedet. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt das Trimethylcarbinol in  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Aceton und wenig Isobuttersäure.

Sein Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  siedet bei  $50-51^\circ$ , das Jodid siedet bei  $99^\circ$ . Durch Erhitzen des Jodides mit Zink und Wasser entstehen Trimethylmethan  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  und Isobutylene  $\text{C}_4\text{H}_8 = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$ . Verbindet man letzteres mit  $\text{ClOH}$ , so entsteht der Körper  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CH}_2.\text{OH}$ , aus dem durch nascirenden Wasserstoff Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$  gebildet wird.

#### 5) Amylalkohole $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{OH}$ .

Der Theorie nach sind deren 8 Isomere möglich: 4 primäre, 3 secundäre und 1 tertiärer:



1) Der normale Amylalkohol  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}_2.\text{OH}$  (mit normaler Butylgruppe) ist aus normalem Valeraldehyd und aus normalem Pentan erhalten worden. Er ist in Wasser nahezu unlöslich, von fuseligem Geruch und siedet bei  $137^\circ$ . Spec. Gew. 0,8168 bei  $20^\circ$ . Bei der Oxydation bildet er normale Valeriansäure.

Sein Chlorid siedet bei  $106-107^\circ$ ; es entsteht ebenfalls (neben  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ ) durch Chlorirung von normalem Pentan. Das Bromid siedet bei  $129^\circ$ ; das Jodid bei  $155,5^\circ$ .

2) Isobutylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$  bildet den Hauptbestandtheil des Gährungsamylalkohols aus dem Fuselöl

(S. 111) und findet sich als Angelicasäureester und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl. In reinem Zustande ist es synthetisch aus Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  erhalten worden, durch Umwandlung des letzteren in das Cyanid, die Säure, den Aldehyd und dann den Alkohol. Siedet bei  $131,4^\circ$ ; specif. Gewicht  $0,8104$  bei  $20^\circ$ . Löst sich in 50 Th. Wasser von  $13^\circ$ . Sein Chlorid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  siedet bei  $100^\circ$ , das Bromid bei  $120,4^\circ$ , das Jodid bei  $148^\circ$ . Durch Oxydation bildet es die inactive Valeriansäure.

Der Gährungsamylalkohol aus dem Fuselöl, von unangenehem zu Husten reizendem Geruch, bei  $129\text{--}132^\circ$  siedend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er Methylaethylcarbincarbinol (activen Amylalkohol) und wahrscheinlich auch normalen Amylalkohol. Er dreht die Polarisationssebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht.

Beim Behandeln des Gährungsamylalkohols mit Schwefelsäure entstehen 2 Amylschwefelsäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit und Krystallform ihrer Baryumsalze unterscheiden. Aus dem schwerer löslichen Salz, in grösserer Menge entstehend, erhält man durch Kochen der Säure mit Wasser inactives Isobutylcarbinol, während aus dem leichter löslichen Salz activer Amylalkohol genommen wird. Ersterer giebt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Leichter gelingt die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von  $\text{ClH}$ ; das Isobutylcarbinol wird zuerst aetherificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (Le Bel). Mit Zinkchlorid destillirt giebt der rohe Gährungsamylalkohol das gew. Amylen, welches hauptsächlich aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch  $\gamma$ -Amylen und  $\alpha$ -Amylen (vergl. S. 67). Das Jodid des Gährungsamylalkohols besteht hauptsächlich aus  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$  und  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{J}$  und giebt die Amylene  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$  und  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}:\text{CH}_2$  (S. 68).

3) Activer Amylalkohol  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , Secundärbutyl-carbinol, Methylaethylcarbincarbinol, bildet den activen Bestandtheil (gegen  $13\%$ ) des Gährungsamylalkohols und kann daraus mittelst der Schwefelsäureverbindung oder besser mittelst  $\text{HCl}$  abgeschieden werden (siehe oben). Er siedet bei  $127^\circ$  und ist optisch

linksdrehend  $[\alpha]_D = 4,4^\circ$ . Sein Chlorid  $C_5H_{11}Cl$  siedet bei  $97-99^\circ$ , das Bromid bei  $117-120^\circ$ , das Jodid bei  $144-145^\circ$ ; alle drei sind optisch activ. Durch Oxydation giebt activer Amylalkohol die active Valeriansäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} CH.CO_2H$ .

Durch Behandeln mit Natrium oder Natronhydrat wird der active Amylalkohol inactiv, zeigt aber sonst alle Eigenschaften der activen Modification. Aus dem activen Jodid entsteht das inactive  $\gamma$ -Amylen  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} C:CH_2$  (S. 68), welches mit  $HCl$  das Chlorid des tertiären Amylalkohols bildet.

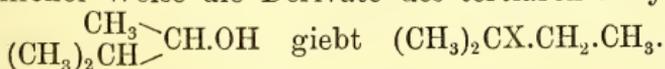
4) Tertiärbutyl-carbinol  $(CH_3)_3C.CH_2.OH$  ist noch nicht erhalten worden, aber aus dem tertiären Butylalkohol durch das Cyanid (ähnlich dem Isobutylcarbinol) zu gewinnen.

5) Diaethylcarbinol  $(C_2H_5)_2CH.OH$  entsteht durch Einwirkung von Zink und Aethyljodid auf Ameisensäure-aethylester (vergl. S. 107). Es siedet bei  $116-117^\circ$ ; specif. Gewicht  $0,832$  bei  $0^\circ$ . Sein Jodid siedet bei  $145^\circ$ ; der Acetester bei  $132^\circ$ . Das aus dem Jodid entstehende Amylen ist  $\beta$ -Amylen (S. 67). Durch Oxydation giebt der Alkohol Diaethylketon  $(C_2H_5)_2CO$ . Da das  $\beta$ -Amylen  $C_2H_5.CH:CH.CH_3$  mit  $HJ$  das Jodid  $C_2H_5.CH_2.CHJ.CH_3$  bildet, aus welchem Methyl-normalpropylcarbinol entsteht, so kann man auf diese Weise das Diaethylcarbinol in letzteren Alkohol umwandeln.

6) Methyl-normalpropylcarbinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{matrix} CH.OH$  entsteht aus Methyl-normalpropylketon durch nascirenden Wasserstoff, ferner aus dem Jodid  $C_3H_7.CHJ.CH_3$  (aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylen, s. oben) und aus dem Chlorid  $C_3H_7.CHCl.CH_3$  (aus normalem Pentan). Es siedet bei  $118,5^\circ$ ; sp. Gew.  $0,824$  bei  $0^\circ$ . Sein Jodid siedet bei  $144-145^\circ$ , das Chlorid bei  $103-105^\circ$ . Durch Oxydation des Alkohols entsteht Methylnormalpropylketon. Das Jodid bildet  $\beta$ -Amylen.

7) Methyl-isopropylcarbinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{matrix} CH.OH$ , aus Methylisopropylketon (aus Isobutyrylchlorid) durch Einwirkung von Natrium-amalgam, bildet ein fuselig riechendes Oel, das bei  $112,5^\circ$  siedet; sp. Gew.  $0,833$  bei  $0^\circ$ . Giebt durch Oxydation Methyl-isopropylketon.

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffe wie auch von  $PCl_5$  entstehen aus ihm nicht die Derivate  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} CHX$ , sondern eigenthümlicher Weise die Derivate des tertiären Amylalkohols:



Es entsteht hierbei wahrscheinlich zuerst das Amylen  $(CH_3)_2C:CH.CH_3$

welches dann durch Addition der Halogenwasserstoffe die Derivate des tertiären Amylalkohols bildet (vergl. S. 108).

Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem  $\alpha$ -Isoamylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$  (Seite 67) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen. Das so gewonnene Jodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CHJ}:\text{CH}_3$  siedet bei  $137\text{--}139^\circ$ , das Bromid bei  $114\text{--}116^\circ$ , das Chlorid bei  $91^\circ$ . Das Jodid bildet  $\beta$ -Isoamylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_3$ .

8) Tertiärer Amylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{OH}$ , Dimethyl-aethylcarbinol, Amylenhydrat, entsteht synthetisch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Propionylchlorid. Ferner aus dem  $\gamma$ -Amylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{CH}_2$  und aus dem  $\beta$ -Isoamylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_3$  durch Erhitzen ihrer HJ-Verbindungen mit Bleioxyd und Wasser. Da das gew. Amylen hauptsächlich aus  $\beta$ -Isoamylen besteht (S. 68), so gewinnt man am zweckmässigsten den tertiären Amylalkohol aus ersterem, indem man es mit Schwefelsäure schüttelt und die Lösung mit Wasser kocht (Ann. 190, 345).

Der tertiäre Amylalkohol riecht kampherähnlich, siedet bei  $102,5^\circ$ , erstarrt bei  $-12,5^\circ$  und schmilzt bei  $-12^\circ$ ; specif. Gew. 0,827 bei  $0^\circ$ . Sein Jodid siedet bei  $127\text{--}128^\circ$ , das Bromid bei  $108\text{--}109^\circ$ , das Chlorid bei  $86^\circ$ . Er zersetzt sich bei  $200^\circ$  in Wasser und  $\beta$ -Isoamylen. Durch Oxydation bildet er Essigsäure und Aceton.

## 6. Hexyl- oder Caproylalkohole $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ .

Der Theorie nach sind 17 Isomere möglich: 8 primäre (da es 8 Amylradicale giebt), 6 secundäre und 3 tertiäre. Von den 8 bis jetzt bekannten seien erwähnt:

1) Normaler Hexylalkohol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$  entsteht aus normalem Hexan (neben dem secundären Methylbutylcarbinol), indem man durch Chloriren das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$  darstellt, dann aetherificirt und verseift; das Gemenge der beiden Alkohole kann durch Destillation nicht getrennt werden, giebt aber bei der Oxydation die entsprechenden Produkte: normale Capronsäure und Methyl-normalbutylketon. Als Buttersäureester findet er sich im flüchtigen Oele von *Heracleum Giganteum* (neben Essigsäure-octylester) und kann daraus durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen werden. Er siedet bei  $157\text{--}158^\circ$ ; spec. Gew. 0,819 bei  $23^\circ$ . Bei der Oxydation bildet er normale Capronsäure. Sein Jodid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$  siedet bei  $180^\circ$ .

2) Methyl-tertiärbutyl-carbinol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{OH}$ ; Pinakolyalkohol, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff

auf Pinakolin (siehe dieses). Es erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei  $+4^{\circ}$  schmelzen; siedet bei  $120^{\circ}$  und besitzt das sp. Gew. 0,834. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es zuerst das Keton  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \end{array}$ , Pinakolin, welches weiter in Kohlensäure und Trimethylelessigsäure zerfällt.

3) Gährungshexylalkohol oder Caproylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{OH}$ , aus dem Fuselöl der Weintrester, siedet gegen  $150^{\circ}$ . Seine Structur ist nicht näher bekannt; er ist aber primär, da er bei der Oxydation eine Capronsäure bildet.

### 7. Heptyl- oder Oenanthylalkohole $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{OH}$ .

Von den 38 möglichen Isomeren sind 13 bekannt; erwähnt seien:

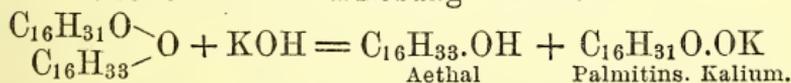
1) Der normale Heptylalkohol  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , aus Oenanthaldehyd und aus normalem Heptan, siedet bei  $175^{\circ}$  und giebt bei der Oxydation normale Oenanthylsäure.

2) Dimethyl-tertiärbutyl-carbinol  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$ , oder Pentamethyl-aethylalkohol, aus dem Chloranhydrid der Trimethylelessigsäure  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{COCl}$  mittelst Zinkmethyl erhalten, schmilzt bei  $+17^{\circ}$ , siedet bei  $131-132^{\circ}$ . Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat  $2\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , das bei  $83^{\circ}$  schmilzt. Sein Chlorid siedet bei  $136^{\circ}$ , das Jodid bei  $141^{\circ}$ .

Unter den höheren Alkoholen seien folgende erwähnt.

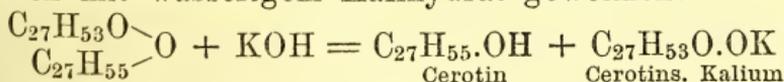
Normaler Octylalkohol  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$  findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum spondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa*, und neben Buttersäurehexylester im Oel von *Heracleum giganteum*. Er siedet bei  $190-192^{\circ}$ ; sp. Gew. 0,830 bei  $16^{\circ}$ , giebt durch Oxydation Caprylsäure.

Cetylalkohol  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{OH}$ , Aethyl, wird aus Palmitinsäurecetylester, dem Hauptbestandtheile des Wallraths, durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:



Das Aethyl bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei  $49,5^{\circ}$  schmilzt und gegen  $340^{\circ}$  fast unzersetzt destillirt. Beim Schmelzen mit KOH giebt es Palmitinsäure.

Cerylalkohol  $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\cdot\text{OH}$ , Cerotin, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs, und wird durch Schmelzen des letzteren mit wässerigem Kalihydrat gewonnen:



Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei  $79^{\circ}$  schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Cerotinsäure.

Melissylalkohol  $C_{30}H_{61}.OH$ , Myricylalkohol, findet sich als Palmitinsäureester im Bienenwachs und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei  $85^{\circ}$ . Sein Chlorid schmilzt bei  $64^{\circ}$ , das Jodid bei  $69,5^{\circ}$ .

## 2. Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-1}.OH$ .

Sie deriviren von den ungesättigten Alkylenen  $C_nH_{2n}$  in ganz ähnlicher Weise, wie die Grenzalkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen, und zeigen daher, ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole, noch die Fähigkeit direct zwei Affinitäten zu binden.

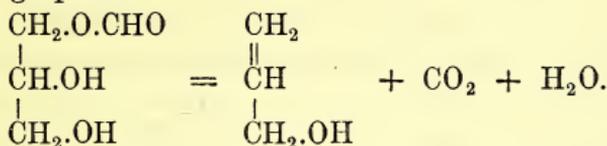
Das niedrigste Glied dieser Reihe, der sog. Vinylalkohol  $C_2H_3.OH = CH_2:CH.OH$ , scheint nicht existenzfähig zu sein, da bei allen Reactionen, wo er entstehen sollte, stets der isomere Acetaldehyd  $CH_3.CHO$  gebildet wird. Es scheint ganz allgemein, dass die Atomgruppierung  $=C:CH.OH$  im Entstehen sich in die Gruppierung  $=CH.CHO$  umlagert, indem statt der zu erwartenden secundären Alkohole Aldehyde gebildet werden. In ähnlicher Weise geht die Atomgruppierung  $C.C(OH):CH_2$  (mit tertiärer Alkoholgruppe) in die Gruppierung  $C.CO.CH_3$  über, indem hierbei Ketone gebildet werden (vergl. Aceton). Es finden hieraus viele anormale Reactionen ihre Erklärung (vergl. Ber. 13, 309 u. 14, 320).

1) Allylalkohol  $C_3H_5.OH = CH_2:CH.CH_2.OH$  kann durch Erhitzen von Allyljodid (S. 82) mit 20 Th. Wasser auf  $100^{\circ}$  erhalten werden. Er entsteht ferner durch Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Acrolein  $CH_2:CH.CO.H$ , und von Natrium auf das Dichlorhydrin  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ . Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin beim Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure.

*Darstellung.* Ein Gemenge von 4 Th. Glycerin mit 1 Th. kryst. Oxalsäure (unter Zusatz von  $\frac{1}{2}\%$  Salmiak) wird in einer Retorte sehr langsam bis auf etwa  $190^{\circ}$  erhitzt, wobei unter Entwicklung von  $CO_2$  Wasser nebst Ameisensäure und etwas Allylalkohol übergehen. Nachdem die Gasentwicklung sich verlangsamt, erhitzt man bis auf  $260^{\circ}$  und fängt das Destillat getrennt auf. Dasselbe enthält neben Allylalkohol etwas Ameisensäureallylester und Acro-

lein. Zur weiteren Reinigung wird es destillirt, mit KOH erwärmt und durch Destillation über Baryumoxyd entwässert (Ann. 167, 222),

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer wird dann beim Destilliren in Allylalkohol,  $\text{CO}_2$  und Wasser gespalten:



Man gewinnt so 20—25 % des Glycerins an Allylalkohol.

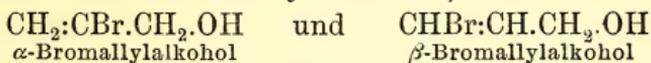
Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit die bei  $96-97^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,8540 bei  $20^\circ$ . Bei  $-50^\circ$  erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er Acrolein und Acrylsäure; mit Chromsäure entsteht nur Ameisensäure (keine Essigsäure). Durch nascirenden Wasserstoff scheint er nicht verändert zu werden; beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf  $150^\circ$  entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol.

Die Halogenester des Allylalkohols siehe S. 82.

Mit  $\text{Cl}_2$  verbindet er sich zu  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{OH}$  (Dichlorpropylalkohol, Dichlorhydrin), das bei  $182^\circ$  siedet. Mit Brom entsteht  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{OH}$ , bei  $212-214^\circ$  siedend; mit Jod entsteht das entsprechende Jodid, — farblose Nadeln, die bei  $45^\circ$  schmelzen und an der Luft sich leicht bräunen.

Von den substituirten Allylalkoholen, wie



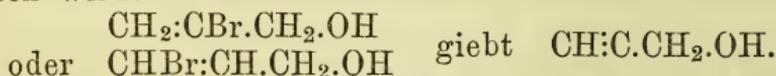
ist ein Bromallylalkohol  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}.\text{OH}$  erhalten worden, welcher bei  $152-154^\circ$  siedet und mit Kalihydrat Propargylalkohol bildet (S. 124). Derselbe entsteht aus dem bei  $151^\circ$  siedenden Dibrompropylen (Dibromglycid, Epidibromhydrin)  $\text{CH}_2\text{Br}:\text{CH}:\text{CHBr}$  (?) (aus Glycerylbromid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$  und Aetzkali), indem man letzteres mittelst Natriumacetat in den Acetylesther überführt und dann mit Alkalien verseift; ferner aus dem bei  $142^\circ$  siedenden Dibrompropylen  $\text{CH}_2\text{Br}:\text{CBr}:\text{CH}_2$  (?) (aus Glycerylbromid und Natrium) durch Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  (Ber. 14, 404).

2) Crotonylalkohol  $\text{C}_4\text{H}_7.\text{OH} = \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$ , aus Crotonaldehyd  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$  durch nasc. Wasserstoff (Eisenfeile und Essigsäure) entstehend, siedet bei  $117-120^\circ$ .

3) Höhere ungesättigte Alkohole der Allylreihe von tertiärer Structur entstehen durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ketone und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser (s. S. 107).

### 3. Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-3}.OH$

Der einzige bekannte Alkohol der Acetylenreihe, mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, ist der **Propargylalkohol**  $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$ , welcher aus Bromallylalkohol (S. 123) durch Erwärmen mit KOH und etwas Wasser erhalten wird:



Eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,9715 bei 20°, die bei 114—115° siedet und in Wasser leicht löslich ist. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (v. S. 70) giebt er einen gelben Niederschlag  $(C_3H_2.OH)_2Cu_2$ , aus welchem durch Säuren wieder Propargylalkohol abgeschieden wird; mit Silberlösung entsteht ein weisser Niederschlag  $C_3H_2Ag.OH$ .

Mit  $PCl_3$  bildet der Propargylalkohol das Chlorid  $C_3H_3Cl$ , welches bei 65° siedet. Das Bromid  $C_3H_3Br$ , mittelst  $PBr_3$  entstehend, siedet bei 88—90°; das Jodid  $C_3H_3J$  siedet bei 48—49°. Der Acetylesther  $C_3H_3.O.C_2H_5O$  entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propargylalkohol und siedet bei 125°.

Propargylaethylaether  $C_3H_3.O.C_2H_5$  wird aus Glycerylbromid  $C_3H_5Br_3$  und aus verschiedenen Dichlor- und Dibrompropylenen  $C_3H_4Br_2$  mittelst alkoholischer Kalilösung erhalten, und bildet eine stechend riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8326 bei 20°, die bei 80° siedet. Seine Kupferverbindung  $(C_3H_2.O.C_2H_5)_2Cu$  ist gelb, die Silberverbindung  $C_3H_2Ag.O.C_2H_5$  weiss.

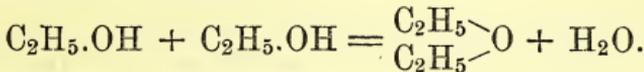
Höhere Alkohole der Acetylenreihe, mit zweimal doppelter Bindung der Kohlenstoffatome, entstehen durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester, wie auch auf Essigsäureester, wobei secundäre und tertiäre Alkohole gebildet werden (s. S. 107). Diese Alkohole addiren direct 4 Atome Brom, bilden aber, ihrer Structur entsprechend, mit Kupfer und Silber keine Verbindungen.

---

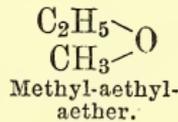
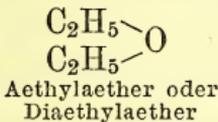
### Aether.

Unter Aethern versteht man die Oxyde der Alkoholradicale. Die Aether der einwerthigen Alkohole enthalten

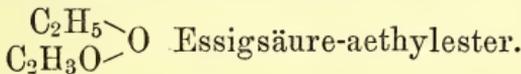
zwei Alkyle, die durch ein Sauerstoffatom mit einander verbunden sind. Man kann sie ebenfalls als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmoleculen:



Die zwei gleiche Alkoholradicale enthaltenden Aether heissen einfache Aether, die mit zwei verschiedenen Radicalen gemischte Aether:



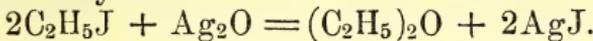
Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden, welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten: wie



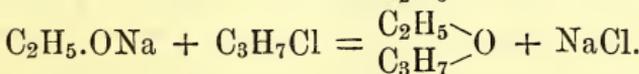
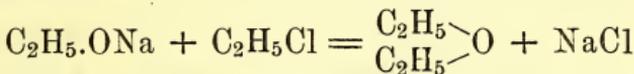
Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholaether und werden in Späterem stets als Ester bezeichnet werden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der Aether sind folgende:

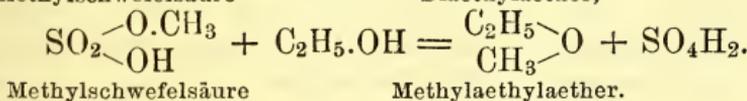
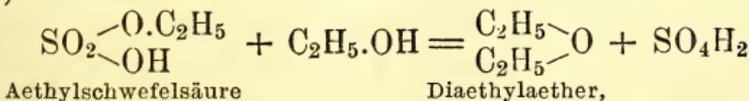
1) Einwirkung der Alkylhaloide auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:



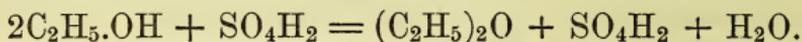
2) Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:



3) Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen:



Auf derselben Reaction beruht die Bildung der Aether beim directen Erhitzen der Alkohole mit Schwefelsäure:



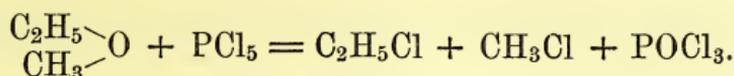
Beim Mengen und Erwärmen des Alkohols mit Schwefelsäure bildet sich (neben Wasser) eine Aetherschwefelsäure (vergl. S. 105), welche mit überschüssigem Alkohol beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäure zerfällt; der Aether destillirt mit dem gebildeten Wasser über, während Schwefelsäure zurückbleibt. Fügt man nun zu der rückständigen Schwefelsäure eine neue Menge Alkohol, so wiederholt sich derselbe Process. Man könnte somit bei diesem Verfahren mittelst ein und derselben Menge Schwefelsäure eine unbegrenzte Menge Alkohol in Aether umwandeln, wenn nicht die Schwefelsäure eine geringe, anderweitige Umsetzung erlitte. Dieser Vorgang wurde früher, als der Mechanismus der Reaction noch nicht aufgeklärt war, zu den katalytischen Wirkungen gerechnet. Die Aufklärung des Aetherbildungsprocesses (durch Williamson 1852) bezeichnet einen wichtigen Wendepunkt in der Geschichte der Chemie.

Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten. Ganz in derselben Weise wie Schwefelsäure wirken auch andere mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure.

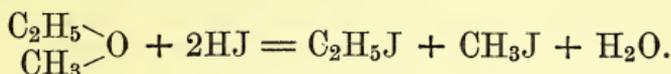
---

Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigeren Glieder sind flüssig, die höchsten, von Cetylaether an, fest. Die Siedepunkte der Aether liegen stets niedriger als die der entsprechenden Alkohole und betragen meist gegen  $120^\circ$  weniger als die Summe der Siedetemperaturen der sie bildenden Alkohole.

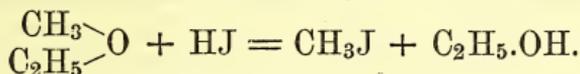
In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte wie die entsprechenden Alkohole. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt bilden sie Aetherschwefelsäuren. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:



Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloidsäuren, namentlich mit HJ-Säure:



Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (Ber. 9, 852):



Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl) in Alkohole gespalten (Ber. 10, 1903).

**Methylaether** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen und bildet ein aetherisch riechendes Gas, das sich gegen -23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases.

Zur Darstellung erhitzt man 4 Th. Methylalkohol mit 6 Th. conc. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler bis auf 140° und leitet das entweichende Gas zur Reinigung durch Kalilauge (Ber. 7, 699).

Durch gemässigte Einwirkung von Chlorgas entstehen die Substitutionsproducte: CH<sub>2</sub>Cl.O.CH<sub>3</sub> bei 60° siedend, (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>O bei 105° siedend, und zuletzt Perchlormethylaether (CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, das sich gegen 100° zersetzt.

**Aethylaether** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O wird durch Erhitzen von Aethylalkohol mit Schwefelsäure dargestellt (s. S. 126).

Ein Gemenge von 5 Th. 80–90% Alkohol und 9 Th. Schwefelsäure wird in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben erwärmt; durch den Stopfen des Kolbens ist ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer eingesetzt. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 140° gestiegen, lässt man durch eine in den Kolben reichende Röhre einen langsamen Strom von Alkohol zufließen, so dass die Temperatur der Flüssigkeit stets gegen

140° beträgt. Die im Kolben zunächst gebildete Aethylschwefelsäure reagirt dann bei 140° mit dem zufließenden Alkohol unter Bildung von Schwefelsäure und Aether, welcher continuirlich mit dem zuvor entstandenen Wasser abdestillirt. Das Destillat, ein Gemenge von Aether, Wasser und etwas Alkohol, wird mit Sodälösung geschüttelt, um schweflige Säure zu binden, dann die leichte Aetherschicht abgehoben und über Aetzkalk destillirt. Der so gewonnene Aether enthält stets noch Alkohol beigemischt; um ihn vollständig von letzterem zu befreien, destillirt man ihn wiederholt über Natrium, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum  $\text{CS}_2$  erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Der Aethylaether ist eine bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, mit dem specif. Gew. 0,736 bei 0°. Wasserfreier Aether gefriert nicht bis  $-80^\circ$ . Er siedet bei  $35^\circ$  und verdampft sehr rasch schon bei mittlerer Temperatur. Löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette, Harze, sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden seine Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit. Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Aether bildet die sog. *Hoffmann'schen Tropfen*.

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf  $180^\circ$  bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen verschiedene Substitutionsprodukte: Monochloraether  $\text{CH}_3\text{CHCl.O.C}_2\text{H}_5$  Sdp.  $98^\circ$ , Dichloraether  $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.O.C}_2\text{H}_5$  Sdp.  $145^\circ$  und höhere Derivate. Ein isomerer Dichloraether  $(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf Aldehyd und siedet bei  $116^\circ$ . Das letzte Product der Einwirkung von Chlor auf Aether, der Perchloraether  $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$  ist ein krystallinischer Körper, der bei  $68^\circ$  schmilzt und beim Destilliren in  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und Trichloressigsäurechlorid  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.Cl}$  zerfällt.

Leitet man Ozon in wasserfreien Aether, so entsteht eine dicke, beim Erhitzen explodirende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3$ , welche als ein Aethylhyperoxyd  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$

aufzufassen ist. Durch Wasser wird es in Alkohol und Wasserstoffhyperoxyd zerlegt.

Aethylmethylaether  $C_2H_5.O.CH_3$  siedet bei  $11^\circ$ . Methylpropylaether  $CH_3.O.C_3H_7$  siedet bei  $50^\circ$ .

Der normale Propylaether  $(C_3H_7)_2O$  siedet bei  $86^\circ$ . Der Isopropylaether, aus Isopropyljodid, siedet bei  $60-62^\circ$ .

Isoamylaether  $(C_5H_{11})_2O$  entsteht neben Amylen und dessen Polymeren beim Erhitzen von Gährungsamylalkohol mit Schwefelsäure und siedet bei  $176^\circ$ ; sp. Gew. 0,779.

Cetylaether  $(C_{16}H_{33})_2O$ , aus Cetyljodid, krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen, schmilzt bei  $55^\circ$  und siedet bei  $300^\circ$ .

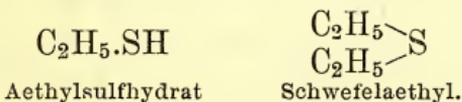
Allylaether  $(C_3H_5)_2O$  aus Allyljodid siedet bei  $85^\circ$ .

Vinylaethylaether  $C_2H_3.O.C_2H_5$  entsteht durch Erhitzen von Chloracetal  $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$  (aus Acetal durch Chlorirung und aus Dichloraether  $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$  mittelst Natriumalkoholat gewonnen) mit Natrium. Eine allylähnlich riechende Flüssigkeit, die bei  $35,5^\circ$  siedet. Verbindet sich mit  $Cl_2$  wieder zu Dichloraether. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Aethylalkohol und Aldehyd (s. S. 122).

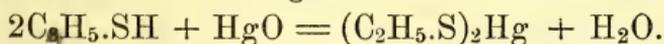
Allylaethylaether  $C_3H_5.O.C_2H_5$  aus Allyljodid und Natriumäthylat, siedet bei  $66^\circ$ . Er verbindet sich direct mit  $Br_2$ ,  $Cl_2$  und  $ClOH$ .

## Mercaptane und Thioaether.

Wie die Oxyde und Hydroxyde der Metalle analoge Schwefelverbindungen bilden, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole oder Mercaptane und den Aethern die Thioaether oder Schwefelalkyle:



Während sie im allgemeinen Verhalten den Alkoholen und Aethern ganz ähnlich sind, verleiht ihnen der in ihnen enthaltene Schwefel noch besondere spezifische Eigenschaften. Der in den Alkoholen nur durch Alkalimetalle vertretbare Wasserstoff kann in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle bei der Einwirkung von Metalloxyden vertreten werden. Besonders leicht reagiren sie mit Quecksilberoxyd:



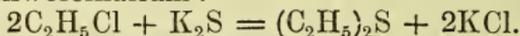
Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*).

Ihre allgemeinen Bildungsweisen sind denen der Alkohole und Aether ganz analog. Sie entstehen:

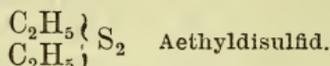
1) Bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:



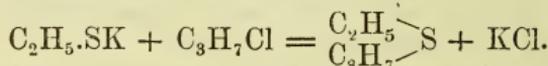
Aehnlich entstehen die Aether bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf Schwefelkalium:



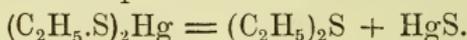
Nimmt man anstatt  $\text{K}_2\text{S}$  Polysulfide, so erhält man Polysulfide der Alkoholradicale:



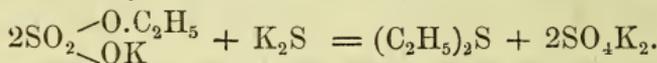
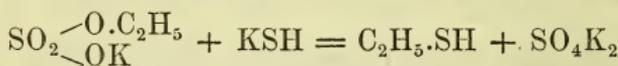
Weiter entstehen die Schwefelaether bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf die Metallverbindungen der Mercaptane, wobei auch gemischte Thioaether erhalten werden:



Ferner können die Schwefelaether durch Erhitzen der Quecksilberverbindungen der Mercaptane erhalten werden:

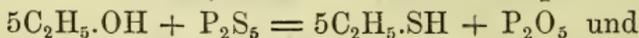


2) Man destillirt die aetherschweifelsauren Salze mit Kaliumsulfhydrat oder Schwefelkalium:



Ebenso geben auch die neutralen Ester der Schwefelsäure, wie  $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 140) durch Erhitzen mit KSH Mercaptane.

3) Eine directe Ersetzung des Sauerstoffs der Alkohole und Aether durch Schwefel, lässt sich durch Phosphorsulfid erzielen:



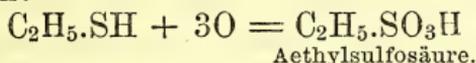
Zugleich entstehen hierbei durch weitere Einwirkung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  Phosphorsäureester.

Die Mercaptane und Thioaether sind farblose, in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von sehr widerlichem, knoblauchartigem Geruch. Die Polysulfide der Alkoholradicale bilden gelbgefärbte Flüssigkeiten. Die Metallverbindungen

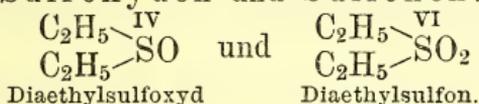
der Mercaptane — Mercaptide genannt — können durch doppelte Umsetzungen der Alkaliverbindungen, wie auch durch directe Einwirkung der Metalloxyde erhalten werden.

Durch Einwirkung von Eisenchloridlösung geben alle Mercaptane eine dunkelrothe Färbung, welche nach einiger Zeit verschwindet (Ber. 13, 411).

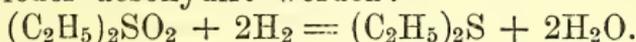
Bei der Oxydation mit Salpetersäure vereinigen sich die Mercaptane direct mit drei Atomen Sauerstoff und bilden die sog. Sulfosäuren:



Aehnlich addiren auch die Schwefelaether bei der Einwirkung von Salpetersäure 1 und 2 Atome Sauerstoff, unter Bildung von Sulfoxyden und Sulfonen:



Man kann diese Verbindungen den Ketonen vergleichen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) können sie wieder desoxydirt werden:



Durch Einwirkung von Silberoxyd können einige Thioverbindungen wieder in Sauerstoffverbindungen überführt werden:



Methylmercaptan  $\text{CH}_3.\text{SH}$  bildet eine leichte, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei  $20^\circ$  siedet. Methylsulfid  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  siedet bei  $37,5^\circ$  und verbindet sich mit Brom zu dem krystallinischen Bromid  $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ . Durch concentr. Salpetersäure wird Methylsulfid zu dem Oxyd  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  oxydirt, welches mit überschüssiger Säure das Salz  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}.\text{NO}_3\text{H}$  bildet, aus dem durch Baryumcarbonat das freie Oxyd abgeschieden wird. Das Oxyd wird ebenfalls aus dem Bromide  $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$  durch Einwirkung von Silberoxyd gebildet und stellt ein in Wasser lösliches Oel dar, das in der Kälte erstarrt. Beim Erhitzen von Methylsulfid mit rauchender Salpetersäure entsteht Dimethylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , ein krystallinischer Körper, der bei  $109^\circ$  schmilzt und bei  $238^\circ$  siedet.

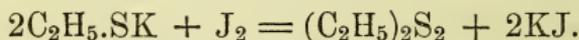
Aethylmercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SH}$  ist eine farblose, bei  $36^\circ$  siedende Flüssigkeit, die bei raschem Verdunsten krystallinisch

erstarrt; in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Zur Darstellung sättigt man eine conc. Lösung von KOH mit Schwefelwasserstoff, fügt aethylschwefelsaures Kalium hinzu und destillirt; das leichte Mercaptan schwimmt auf dem wässerigen Destillate. Um es ganz rein zu erhalten, schüttelt man es mit HgO, krystallisirt das feste Mercaptid aus Alkohol um und zerlegt es durch H<sub>2</sub>S.

Das Quecksilbermercaptid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen und in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von HgCl<sub>2</sub>, so wird die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.HgCl gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan; sie krystallisiren in weissen Nadeln.

Lässt man auf die Mercaptide Jod einwirken, so entstehen Disulfide:



Aethylsulfid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S, durch Destillation von Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von K<sub>2</sub>S erhalten, siedet bei 91°. Es vereinigt sich mit einigen Metallchloriden: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.HgCl<sub>2</sub>, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt bildet es das Oxyd (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO, eine ölige Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Diaethylsulfon (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, das, in Wasser und Alkohol löslich, in grossen farblosen Tafeln krystallisirt; schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden beide Verbindungen in Schwefelaethyl zurückgewandelt.

Aethyldisulfid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ist eine ölige, gelbe Flüssigkeit, die bei 151° siedet. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildet es (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Propylmercaptan C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.SH siedet bei 68°; Isopropylmercaptan bei 58—60°. Das Dipropylsulfid (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S siedet bei 130—135°.

Normalbutylmercaptan C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.SH siedet bei 98°; Dibutylsulfid bei 182°. Diisobutylsulfid bei 173°. Das Diisobutylsulfid giebt mit Salpetersäure nur ein Monoxyd, während aus dem Dibutylsulfid auch das Dioxyd erhalten wird (Ann. 175, 349).

Cetylsulfid (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>S krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 57° schmelzen.

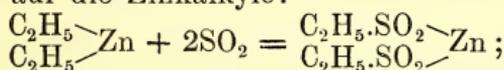
Allylmercaptan  $C_3H_5.SH$  ist dem Aethylmercaptan sehr ähnlich und siedet bei  $90^\circ$ .

Schwefelallyl  $(C_3H_5)_2S$  bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls (aus *Allium sativum*) und wird durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser erhalten. Es findet sich auch in vielen Cruciferen. Künstlich erhält man es durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Siedet bei  $140^\circ$ . Mit alkoholischen Lösungen von  $HgCl_2$  und  $PtCl_4$  giebt es krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung  $(C_3H_5)_2S.2AgNO_3$ .

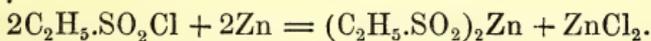
In naher Beziehung zu den Sulfonen stehen die Sulfinsäuren:



Sie enthalten die Atomgruppe  $-SO_2H$ , in welcher der an Schwefel gebundene Wasserstoff als Säurewasserstoff functionirt, und können auch als Derivate der Hydro-schwefligen Säure  $SO_2H_2$  aufgefasst werden. Ihre Zinksalze entstehen durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf die Zinkalkyle:

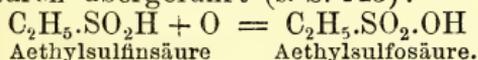


ferner aus den Chloriden der Sulfosäuren durch Einwirkung von Zinkstaub:

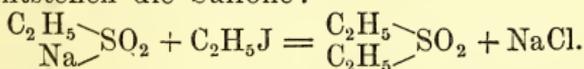


Durch Umwandlung der Zinksalze mittelst Baryumhydrat in die Baryumsalze und Zersetzen der letzteren mit Schwefelsäure gewinnt man die freien Sulfinsäuren, als dicke stark saure Flüssigkeiten, die sich beim Erwärmen zersetzen. Das Zinksalz der Aethylsulfinsäure krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure werden die Sulfinsäuren leicht in Sulfosäuren übergeführt (s. S. 143):

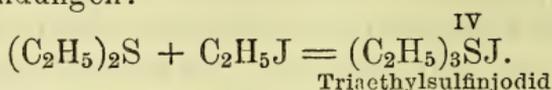


Lässt man auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren Alkyljodide einwirken, so entstehen die Sulfone:

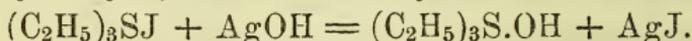


Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Sulfinsäuren der Wasserstoff an Schwefel gebunden ist (Ber. 13, 1281).

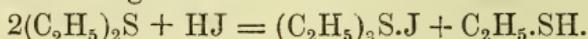
**Sulfinverbindungen.** Die Sulfide der Alkoholradicale (Thioaether) vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden (wie auch den Bromiden und Chloriden) der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:



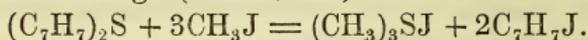
welche sich den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale (der Alkalimetalle) ganz ähnlich verhalten. Bei der Einwirkung von wässerigem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entstehen Hydroxyde, die dem Kalihydrat ähnlich sind:



Die Sulfinhaloide entstehen auch durch Erhitzen der Schwefeläther mit den Halogenwasserstoffen:

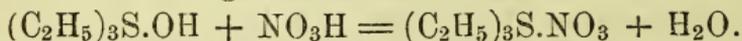


Aehnlich wirken auch Säurechloride. Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden häufig die letzteren verdrängt (Ber. 8, 825):



$(C_2H_5)_2S.CH_3J$  u.  $\begin{matrix} CH_3 \\ \searrow \\ C_2H_5 \end{matrix} S.C_2H_5J$  sollen isomer sein (?), wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre (Journ. pract. Chem. 14, 193).

Die Hydroxyde der Sulfine bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fällen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren  $CO_2$  und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:



Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium  $NH_4$  und Phosphonium  $PH_4$  bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben, — ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen

mit drei einwerthigen Alkoholradicalen die Sulfonium- oder Sulfinverbindungen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloide und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Addition von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgruppen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen).

Von den Sulfinverbindungen sind nur die des Methyls und Aethyls näher untersucht; die Methylverbindungen sind den Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Triaethylsulfinjodid  $(C_2H_5)_3SJ$ , durch Erwärmen von Aethylsulfid mit Aethyljodid auf  $100^\circ$  erhalten, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in rhombischen Tafeln. Aus der Lösung des Chlorids wird durch Platinchlorid das Doppelsalz  $[(C_2H_5)_3SCl]_2.PtCl_4$  in rothen Nadeln gefällt.

Triaethylsulfinhydroxyd  $(C_2H_5)_3S.OH$  bildet zerfliessliche Krystalle und reagirt stark alkalisch. Sein Nitrat  $(C_2H_5)_3S.O.NO_2$  krystallisirt in zerfliesslichen Schuppen. Mit Salzsäure entsteht aus dem Hydroxyde das Chlorid  $(C_2H_5)_3SCl$ .

#### Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben sind den Schwefelverbindungen ganz ähnlich und entstehen nach ähnlichen Methoden.

Aethylselenmercaptan  $C_2H_5.SeH$  ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. Selenaethyl  $(C_2H_5)_2Se$  ist ein gelbes schweres Oel, das bei  $108^\circ$  siedet. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B.  $(C_2H_5)_2SeCl_2$ . Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd  $(C_2H_5)_2SeO$ , das mit Salpetersäure das Salz  $(C_2H_5)_2Se(NO_3)_2$  bildet.

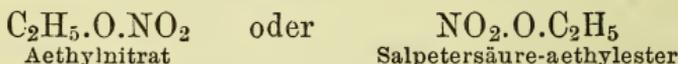
Tellurmethyl  $(CH_3)_2Te$  ist durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryum mit Kaliumtellur erhalten worden, als ein schweres gelbes Oel, das bei  $80-82^\circ$  siedet. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus ihm das salpetersaure Salz des Oxydes  $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$ . Durch Salzsäure wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Chlorid  $(CH_3)_2TeCl_2$  als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welches mit Silberoxyd das Oxyd  $(CH_3)_2TeO$  bildet. Letzteres ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper; seine Lösung reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

Mit Methyljodid vereinigt sich das Tellurmethyl zu Trimethyltellurjodid  $(CH_3)_3TeJ$ , das bei der Einwirkung von wässrigem Silberoxyd das basische Hydroxyd  $(CH_3)_3Te.OH$  bildet.

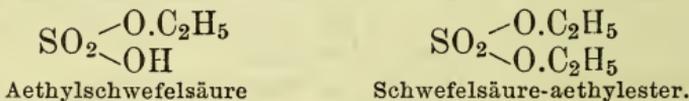
Telluraethyl  $(C_2H_5)_2Te$  ist ein röthliches Oel, das sich in Salpetersäure zu  $(C_2H_5)_2Te(NO_3)_2$  löst. Salzsäure fällt aus der Lösung des Salzes das Chlorid  $(C_2H_5)_2TeCl_2$ ; Jodwasserstoffsäure fällt das Jodid  $(C_2H_5)_2TeJ_2$ , als ein orangeröthes Pulver, das bei  $50^\circ$  schmilzt.

### Ester der Mineralsäuren.

Die Ester oder zusammengesetzten Aether (v. S. 125) sind den Salzen ganz analog constituirt, wenn man die Alkohole den Metallbasen vergleicht. Sie können als Derivate der Alkohole aufgefasst werden, in denen der Alkoholwasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, oder als Derivate der Säuren, deren Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, — wie das auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck kommt:

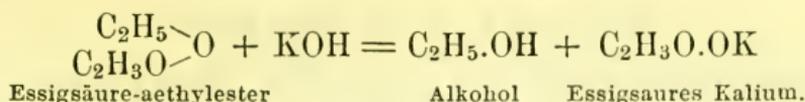


Die erste Betrachtungsweise eignet sich mehr für die Ester der mehrwerthigen Alkohole, die letztere für die der mehrbasischen Säuren. In diesen können alle, oder nur 1 Wasserstoffatom durch Alkoholradicale ersetzt werden; es entstehen so die neutralen Ester und die sog. Aethersäuren, die den sauren Salzen entsprechen:

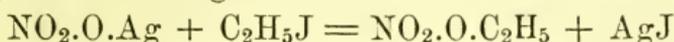


Die neutralen Ester sind fast alle flüchtig; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Aethersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

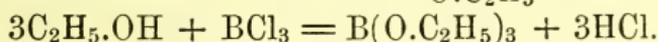
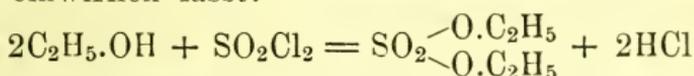
Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Aethersäuren, in ihre Componenten — in Alkohole und Säuren. Besonders leicht geschieht dies beim Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässriger oder alkoholischer Lösung — eine Operation, die Verseifung genannt wird:



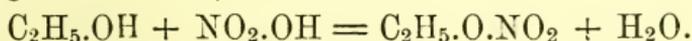
Der verschiedenen Auffassungsweise der Ester als Derivate von Alkoholen oder Säuren, entsprechen auch zwei allgemeine synthetische Bildungsweisen derselben, indem man entweder 1) auf die Säuren (ihre Alkali- oder Silbersalze) mit Alkylhaloiden reagirt:



oder 2) auf die Alkohole oder die Metallalkoholate Säurechloride einwirken lässt:



Ausser nach diesen, meist sehr glatt und vollständig verlaufenden Reactionen, können die Ester auch durch directe Zusammenwirkung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:



Die Umsetzung findet jedoch nur allmählig, mit der Zeit vorschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter aufeinander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden. Es sind diese Verhältnisse ganz ähnlich denen bei der Zusammenwirkung zweier Salze (vergl. Anorg. Chemie, 3. Aufl. p. 312). Eine nähere Ausführung der bei der Zusammenwirkung von Säuren und Alkoholen stattfindenden Vorgänge ist bei den Estern der Fettsäuren gegeben.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester- oder Aethersäuren. Die Halogenwasserstoffsäuren verhalten sich den anderen Säuren ganz ähnlich, und die so gebildeten Alkylhaloide (s. S. 76) können als Haloidester der Alkohole bezeichnet werden.

---

## Ester der Salpetersäure.

**Salpetersäure-methylester**  $\text{CH}_3\text{O.NO}_2$ , Methylnitrat, wird durch Destillation von Methylalkohol mit Salpetersäure gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei  $66^\circ$  siedet; specif. Gewicht 1,182 bei  $20^\circ$ . Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  und durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von Methylalkohol (5 Th.) mit Schwefelsäure (10 Th.) und Salpeter (2 Th.), oder ein Gemenge von Holzgeist mit Salpetersäure, unter Zusatz von etwas Harnstoff (vergl. Aethylnitrat).

**Salpetersäure-aethylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NO}_2$ , Aethylnitrat. Erwärmt man Alkohol mit Salpetersäure, so bildet sich durch theilweise Oxydation des Alkohols salpetrige Säure, welche Salpetrigsäure-aethylester giebt. Zerstört man jedoch die salpetrige Säure nach Massgabe ihrer Bildung (am Besten durch Zusatz von Harnstoff), so erhält man reinen Salpetersäureester.

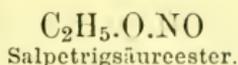
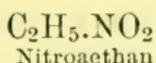
120—150 Gr. eines Gemenges von 1 Vol. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,4) und 2 Vol. Alkohol (80—90 %) wird mit 1—2 Gramm Harnstoff versetzt und destillirt. Bei grösseren Mengen findet zuweilen Explosion statt. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt und der schwerere Ester von der wässerigen Flüssigkeit getrennt.

Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $86^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,112 bei  $15^\circ$ . Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht. Bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Aethylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der Propylester  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O.NO}_2$  siedet bei  $110^\circ$ , der Isopropylester bei  $101$ — $102$ , der Isobutylester bei  $123^\circ$ . Der Cetyl-ester  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O.NO}_2$  erstarrt bei  $10^\circ$ .

## Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroäthenen (S. 91) isomer. In beiden findet sich die Gruppe  $\text{NO}_2$ ; aber während in den Nitrokörpern der Stickstoff mit Kohlenstoff verbunden ist, ist die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:



Entsprechend ihrer verschiedenen Structur, zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper keine Zersetzung erleiden. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur letztere in Amine verwandelt, während die Ester Alkohole bilden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole. Man sättigt den Alkohol mit den Dämpfen der salpetrigen Säure und destillirt; oder man destillirt ein Gemenge von  $\text{NO}_2\text{K}$ , Schwefelsäure und Alkohol.

Salpetrigsäure-methylester  $\text{CH}_3.\text{O}.\text{NO}$ , Methylnitrit, ist ein angenehm riechendes Gas, das bei starker Kälte sich zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichtet, die bei  $-12^\circ$  siedet.

Salpetrigsäure-aethylester  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{NO}$ , Aethylnitrit, ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,947 bei  $15^\circ$ , die bei  $+16^\circ$  siedet. Er ist in Wasser unlöslich und besitzt einen äpfelähnlichen Geruch.

Am bequemsten gewinnt man ihn durch Erhitzen eines Gemenges von Alkohol und Salpetersäure mit Kupferspähen. Oder man destillirt ein Gemenge von Alkohol und rauchender Salpetersäure nach mehrstündigem Stehenlassen. Das Destillat wird mit Wasser (zur Entziehung von Alkohol) und mit Sodalösung geschüttelt, entwässert und destillirt (vergl. Ann. 126, 71).

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Aethylnitrit allmählich unter Entwicklung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

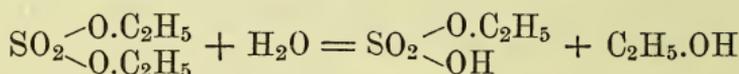
Salpetrigsäure-tertiärbutyl  $\text{C}(\text{CH}_3)_3.\text{O}.\text{NO}$  siedet bei  $77^\circ$ .

Salpetrigsäure-amylester  $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{O}.\text{NO}$ , durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei  $96^\circ$  siedet. Beim Erhitzen der Dämpfe auf  $250^\circ$  findet Verpuffung statt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt.

## Ester der Schwefelsäure.

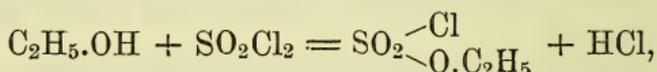
Als zweibasische Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von Estern, die neutralen Ester und die Aetherschwefelsäuren (vergl. S. 136).

1) Die neutralen Ester entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber  $\text{SO}_4\text{Ag}_2$ ; ferner werden sie in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren, oder der Alkohole mit Schwefelsäure gebildet, und können dem Produkt mittelst Chloroform entzogen werden. Sie bilden schwere, in Aether lösliche Flüssigkeiten von Pfeffermünz-ähnlichem Geruch, die fast unzersetzt sieden. In Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählig in Aetherschwefelsäure und Alkohol:



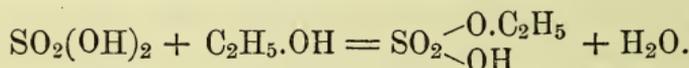
Der Dimethylester  $\text{SO}_2(\text{O.CH}_3)_2$  siedet unzersetzt bei  $188^\circ$ . Der Diaethylester  $\text{SO}_2(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$  siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $208^\circ$ ; beim Erhitzen mit Alkohol bildet er Aethylschwefelsäure und Aethylaether (Ber. 13, 1699).

Lässt man auf Alkohole Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  einwirken so entstehen die Chlorsulfonsäureester:



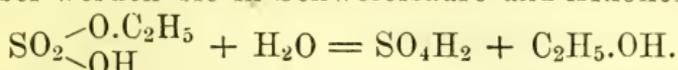
die beim Erhitzen mit mehr Alkohol Aetherschwefelsäuren und Alkylchloride bilden. Es sind sehr stechend riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeiten (Chlorsulfonsäureaethylester  $\text{Cl.SO}_2.\text{O.C}_2\text{H}_5$  siedet gegen  $150^\circ$ ), die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

2) Die Aetherschwefelsäuren entstehen beim Mischen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:



Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige, indem das Gemenge stets freie Schwefelsäure und Alkohol enthält (vergl. S. 137). Zur Abscheidung der Aetherschwefelsäuren wird das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Das gefällte Baryumsulfat wird abfiltrirt, während die löslichen Salze der Aetherschwefelsäuren in Lösung bleiben und krystallisirt werden können. Die freien Säuren erhält man durch genaues Ausfällen der Baryumsalze mit Schwefelsäure, oder durch Zersetzen der Bleisalze (durch Sättigen des Productes mit Bleicarbonat bereitet) mittelst Schwefelwasserstoff, und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure.

Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (v. S. 62). Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisiren. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:



Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 63); beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 125).

Sie reagiren stark sauer und bilden in Wasser lösliche Salze, die meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählich in Sulfate und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden vielfach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH' und  $\text{K}_2\text{S}$  die Mercaptane und Thioaether (S. 130), mit den Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkylcyanide etc.

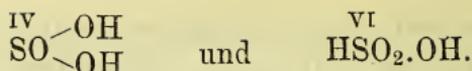
Methylschwefelsäure  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)\text{H}$  ist ein dickes Oel, das bis  $-30^\circ$  nicht erstarrt. Das Kaliumsalz  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bildet zerfliessliche Blättchen. Das Baryumsalz  $(\text{CH}_3.\text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in Tafeln.

Aethylschwefelsäure  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$  wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) gewonnen und entsteht auch durch Verbindung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit Schwefelsäure. Eine dicke nicht krystallisirbare Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,316 bei  $16^\circ$ . Das Kaliumsalz  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K}$  ist wasserfrei und bildet leicht lösliche Blättchen. Das Ba- und Ca-Salz krystallisiren mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in grossen Blättern.

Amylschwefelsäure  $\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{H}$ . Durch Mengen von gew. Gährungsamylalkohol mit Schwefelsäure und Neutralisiren mit Baryumcarbonat erhält man zwei isomere Amylschwefelsäurebaryumsalze, die beide in grossen Blättern krystallisiren, aber in Wasser verschieden löslich sind, und durch mehrfaches Umkrystallisiren getrennt werden können. Das schwerer lösliche Salz, in grösserer Menge entstehend, giebt Isobutylcarbinol, das leichter lösliche dagegen activen Amylalkohol (s. S. 118).

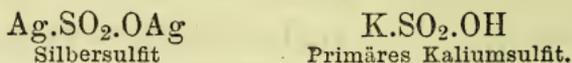
### Ester der schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure  $\text{SO}_3\text{H}_2$  sind zwei Structurfälle möglich:



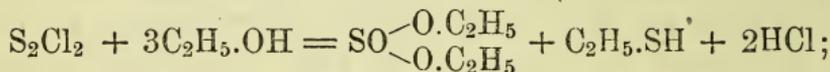
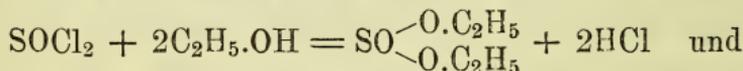
Symm. schweflige Säure      Unsymm. schweflige Säure.

Die gewöhnlichen Mineralsalze der schwefligen Säure entsprechen wahrscheinlich der Formel 2, und scheint es, dass in ihnen ein Metallatom mit Schwefel verbunden ist:



Es ergibt sich dies aus den im Folgenden zu besprechenden Verhältnissen.

1) Ester der symmetrischen schwefligen Säure. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Chlorthionyl  $\text{SOCl}_2$  oder Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Alkohole:



Das zugleich gebildete Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung.

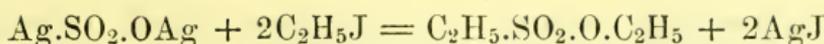
Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, von pfeffermünzähnlichem Geruch und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

Schwefligsäure-methylester  $\text{SO}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ , Methylsulfit, siedet bei  $121^\circ$ .

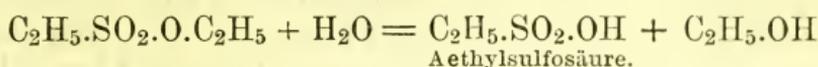
Der Aethylester  $\text{SO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  siedet bei  $161^\circ$ ; spec. Gew. 1,106 bei  $0^\circ$ . Mit  $\text{PCl}_3$  entsteht aus ihm das Chlorid  $\text{SO} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , eine bei  $122^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol,  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfonsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  (S. 145). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der äquivalenten Menge  $\text{KOH}$ , so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Kaliumsalz  $\text{SO} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{array}$  aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist

2) Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure.

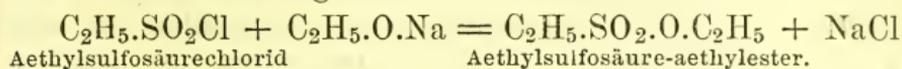
Sie entstehen durch Einwirkung von schwefligsaurem Silber auf die Alkyljodide in aetherischer Lösung:



Eine Alkylgruppe ist in ihnen an Schwefel, die andere an Sauerstoff gebunden; beim Erhitzen mit Alkalien oder Wasser wird nur die letztere als Alkohol abgespalten und es entstehen Sulfosäuren:



Umgekehrt können die Ester aus den Sulfosäuren dargestellt werden, indem man auf ihre Salze mit Alkyljodiden einwirkt, oder mit den Chloriden der Sulfosäuren auf Natriumalkoholate reagirt:

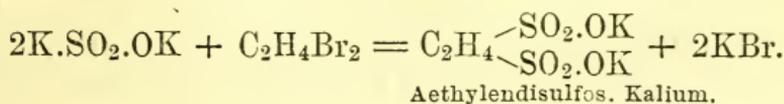
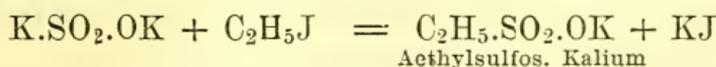


Man kann daher die aus Silbersulfit gebildeten Ester auch als Ester der Sulfosäuren auffassen. Dieselben sieden beträchtlich niedriger als die isomeren Ester der symmetrischen schwefligen Säure; im Unterschiede zu letzteren wird in ihnen durch Alkalien nur eine Alkylgruppe abgespalten (s. oben).

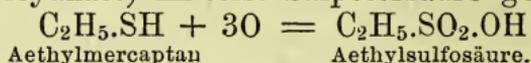
Der unsymm. Schwefligsäure-aethylester oder Aethylsulfosäure-aethylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , nach den oben erwähnten Methoden entstehend, siedet bei  $213,4^\circ$ ; sp. Gew. 1,171 bei  $0^\circ$ . Der Methylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  siedet gegen  $198^\circ$ .

### 3) Sulfosäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ .

Die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, welche durch die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe  $-\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  charakterisirt sind, können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure  $\text{HSO}_2 \cdot \text{OH}$  betrachtet werden, da sie aus den neutralen Estern derselben durch Abspaltung einer Alkylgruppe entstehen (s. oben). Ferner können ihre Salze auch direct aus den schwefligsauren Alkalien durch Erhitzen mit Alkylhaloiden (in conc. wässriger Lösung auf  $120-150^\circ$ ) gewonnen werden:

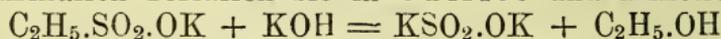


Andererseits werden die Sulfosäuren durch Oxydation der Mercaptane und der Alkyldisulfide (S. 130) (wie auch der Schwefelcyanate) mittelst Salpetersäure gebildet:



Umgekehrt können die Sulfosäuren (durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf ihre Chloride — wie  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$ ) wieder zu Mercaptanen reducirt werden:  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{SH} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . In gleicher Weise entstehen die Sulfosäuren durch Oxydation der Sulfinsäuren.  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{H}$  und können wieder in letzteren umgewandelt werden (vergl. S. 133). Alle diese Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfosäuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwefeligen Säure das eine Metallatom sich in directer Verbindung mit Schwefel befindet. Ferner können die Sulfosäuren durch directe Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd  $\text{SO}_3$  auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:



Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entstehen aus den Sulfosäuren die Chloride, wie  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$ , welche durch nascenten Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden, und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_3.\text{C}_2\text{H}_5$  bilden (S. 143).

**Methylsulfosäure**  $\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{H}$  ist eine dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die nicht krystallisirt. Ueber  $130^\circ$  erhitzt erleidet sie Zersetzung. Um sie rein darzustellen führt man sie in das Bleisalz über, zersetzt die Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$ , filtrirt das Schwefelblei ab und verdunstet die Lösung.

Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Das Baryumsalz  $(\text{CH}_3.\text{SO}_2)_2\text{Ba}$  krystallisirt in rhombischen Tafeln. Ihr Chlorid  $\text{CH}_3.\text{SO}_2\text{Cl}$  siedet bei  $153^\circ$  und

wird durch Wasser allmählig in Methylsulfosäure und HCl zersetzt.

Eine interessante Bildungsweise der Methylsulfosäure ist folgende. Lässt man feuchtes Chlor auf Schwefelkohlenstoff  $CS_2$  einwirken, so entsteht der Körper  $CCl_4SO_2$ , der als das Chlorid der Trichlormethylsulfosäure  $CCl_3 \cdot SO_2Cl$  zu betrachten ist. Es ist das ein farbloser, krystallinischer Körper, der bei  $135^\circ$  schmilzt und bei  $170^\circ$  siedet. Er löst sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser, und besitzt einen kampferartigen, zu Thränen reizenden Geruch. Zur Darstellung dieses Körpers lässt man ein Gemenge von 500 Gr. Salzsäure, 300 Gr. grobgekörntem  $Cr_2O_7K_2$ , 200 Gr. Salpetersäure und 30 Gr. Schwefelkohlenstoff in einem offenen Kolben etwa 8 Tage stehen. Hierauf fügt man Wasser hinzu, um die Salze zu lösen, und filtrirt die Krystalle  $CCl_4SO_2$  ab.

Kocht man dieses Chlorid mit Kalilauge oder Barytwasser, so erhält man Salze der Trichlormethylsulfosäure  $CCl_3 \cdot SO_3H$ , deren Baryumsalz  $(CCl_3 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$  in Blättchen krystallisirt. Die freie Säure kann aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden werden, und bildet an der Luft zerfliessliche Prismen. Lässt man auf die Lösung der Säure nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) einwirken, so erhält man successive die Körper  $CHCl_2 \cdot SO_3H$ ,  $CH_2Cl \cdot SO_3H$  und zuletzt  $CH_3 \cdot SO_3H$  — die Methylsulfosäure. Es bildeten diese Reactionen einen der ersten Fälle einer Umwandlung eines mineralischen Körpers ( $CS_2$ ) in einen sog. organischen.

Aethylsulfosäure  $C_2H_5 \cdot SO_3H$  bildet eine dicke Flüssigkeit, die krystallisirbar ist. Ihr Bleisalz  $(C_2H_5 \cdot SO_3)_2Pb$  krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zu Aethylschwefelsäure  $SO_4(C_2H_5)_2$  oxydirt. Ihr Chlorid  $C_2H_5 \cdot SO_2Cl$  bildet eine bei  $173^\circ$  siedende Flüssigkeit.

#### Ester der Ueberchlorsäure.

Ueberchlorsäure-aethylester  $ClO_4 \cdot C_2H_5$ , durch Einwirkung von Aethyljodid auf überchlorsaures Silber erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Erhitzen explodirt.

#### Ester der Borsäure.

Die Ester der dreibasischen Borsäure  $B(OH)_3$  entstehen bei der Einwirkung von  $BCl_3$  auf Alkohole, neben Estern der einbasischen Säure  $BO \cdot OH$ . Die erstern sind flüchtige, dicke Flüssig-

keiten, während die letzteren bei der Destillation sich zersetzen. Saure Ester der Borsäure sind nicht bekannt. Durch Wasser werden die Ester sehr leicht zersetzt.

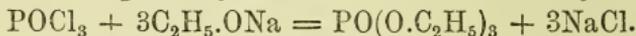
Borsäure-methylester  $B(O.CH_3)_3$  siedet bei  $65^\circ$ .

Der Aethylester  $B(O.C_2H_5)_3$  wird auch durch Destillation von aethylschwefelsaurem Kalium mit Borax erhalten und siedet bei  $119^\circ$ .

### Ester der Phosphorsäuren.

Von der dreibasischen Phosphorsäure  $PO(OH)_3$  leiten sich drei Reihen von Estern ab: die primären, secundären und tertiären, welche alle dicke Flüssigkeiten darstellen. Nur die tertiären sind unzersetzt flüchtig.

Phosphorsäure-triaethylester  $PO(O.C_2H_5)_3$  wird durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Natriumaethylat erhalten:

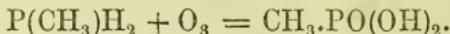


Er bildet eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die bei  $215^\circ$  siedet. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht in den Diaethylester, dessen Bleisalz durch Kochen mit Bleioxyd erhalten wird.

Diaethyl-phosphorsäure  $PO\left\{\begin{array}{l} (O.C_2H_5)_2 \\ OH \end{array}\right.$  wird durch Zersetzen des Bleisalzes mit  $H_2S$  als dicker Syrup gewonnen. Das Bleisalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln und zersetzt sich beim Erhitzen in den Triäthylester und das in Wasser unlösliche Bleisalz der Monoäthylphosphorsäure  $PO(OH)_2.O.C_2H_5$ .

Die Ester der symmetrischen phosphorigen Säure  $P(OH)_3$  entstehen durch Einwirkung von  $PCl_3$  auf Alkohole. Der Triäthylester  $P(O.C_2H_5)_3$  siedet bei  $191^\circ$ .

Von der unsymmetrischen phosphorigen Säure  $HPO(OH)_2$  lässt sich die Existenz von Aethersäuren  $C_2H_5.PO(OH)_2$  ableiten, die den Sulfosäuren  $C_2H_5.SO_2.OH$  entsprechen. Diese Phosphorsäuren genannten Verbindungen entstehen bei der Oxydation der primären Phosphine (S. 159) mittelst Salpetersäure:

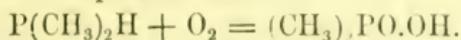


Sie bilden wallrathähnliche, krystallinische Körper, sind in Wasser löslich, reagiren stark sauer und geben saure und neutrale Salze, die meist krystallisirbar sind.

Methylphosphosäure  $CH_3PO(OH)_2$  schmilzt bei  $105^\circ$ .  $PCl_5$  bildet daraus  $CH_3.POCl_2$ , welches bei  $32^\circ$  schmilzt und bei  $163^\circ$  siedet. Durch Wasser wird das Chlorid wieder in die Säure verwandelt.

Aethylphosphosäure  $C_2H_5.PO(OH)_2$  schmilzt bei  $44^\circ$ .

Auch von der unterphosphorigen Säure  $H_2PO.OH$  leiten sich ähnliche Verbindungen ab, welche Phosphinsäuren genannt werden können. Sie entstehen durch Oxydation der secundären Phosphine mittelst Salpetersäure:



Die Dimethylphosphinsäure  $(CH_3)_2PO.OH$  bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei  $76^\circ$  schmilzt und unzersetzt flüchtig ist.

#### Ester der Arsensäuren.

Arsensäureaethylester  $AsO(O.C_2H_5)_3$  entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf arsensaures Silber  $AsO_4Ag_3$  und bildet eine dicke Flüssigkeit, die bei  $235^\circ$  siedet.

Ester der arsenigen Säure  $As(OH)_3$  entstehen durch Destillation von Arsenbromür  $AsBr_3$  mit Natriumalkoholaten. Sie sind unzersetzt flüchtig; durch Wasser werden sie sogleich in arsenige Säure und Alkohole zerlegt. Der Methyl ester  $As(O.CH_3)_3$  siedet bei  $128^\circ$ ; der Aethylester bei  $166^\circ$ .

Ferner existiren den Phosphosäuren  $C_2H_5.PO(OH)_2$  und den Phosphinsäuren  $(C_2H_5)_2PO.OH$  ganz entsprechende Arsenverbindungen, wie die Methylarsensäure  $CH_3.AsO(OH)_2$  und die Dimethylarsinsäure  $(CH_3)_2AsO.OH$  oder Kakodylsäure. Dieselben werden bei den Verbindungen des Arsens mit Alkoholradicalen näher betrachtet werden.

#### Ester der Kieselsäuren.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von  $SiCl_4$  und  $SiFl_4$  auf Alkohole oder Natriumalkoholate, wobei meist zugleich Ester der normalen Kieselsäure  $Si(OH)_4$ , der Metakieselsäure  $SiO(OH)_2$  und der Dikieselsäure  $Si_2O_7H_6$  gebildet werden, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können.

Der normale Methyl ester  $Si(O.CH_3)_4$  siedet bei  $120-122^\circ$ , der Dikieselsäure-methyl ester  $Si_2O_7(CH_3)_6$  bei  $202^\circ$ .

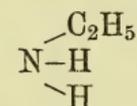
Der normale Aethylester  $Si(O.C_2H_5)_4$  siedet bei  $165^\circ$ . Der Dikieselsäure-aethylester  $Si_2O_7(C_2H_5)_6$ , welcher auch durch Einwirkung des Siliciumoxychlorides  $Si_2OCl_6$  auf Alkohol erhalten wird, siedet gegen  $236^\circ$ ; der Metakieselsäure-aethylester  $SiO(O.C_2H_5)_2$  gegen  $360^\circ$ .

Durch Wasser oder beim Stehen an feuchter Luft werden die Kieselsäureester allmählig unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt, welche zuweilen zu einem durchsichtigen harten Glase erstarrt.

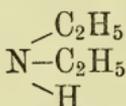
## Amine.

Unter den Kohlenstoffverbindungen finden sich eine Reihe von basisch reagirenden Körpern, die als organische Basen oder Alkaloide bezeichnet werden. Sie enthalten alle Stickstoff, und müssen als Derivate des Ammoniaks aufgefasst werden, welches ihren basischen Charakter bedingt. Wir betrachten hier nur die sogenannten Monamine, die sich vom Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Kohlenwasserstoffgruppen ableiten.

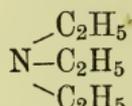
Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen:



Aethylamin

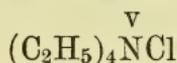


Diaethylamin

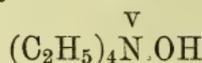


Triethylamin.

Sodann existiren Derivate, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4.\text{OH}$  entsprechen:



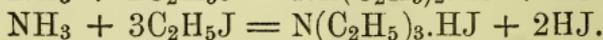
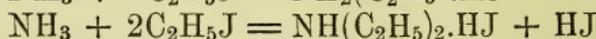
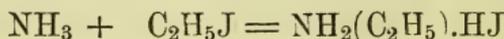
Tetraethyl-ammoniumchlorid



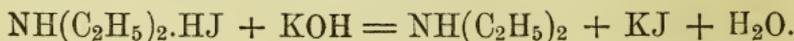
Tetraethyl-ammoniumhydroxyd.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

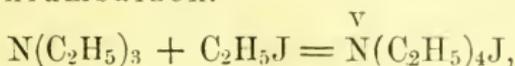
1) Man erhitzt die Jodide oder Bromide der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa  $100^\circ$  (A. W. Hofmann, 1849). Es findet hierbei Substitution des Wasserstoffs des Ammoniaks durch die Alkoholradicale statt, und der zugleich gebildete Haloidwasserstoff vereinigt sich mit den Aminen zu Ammoniumsalzen:



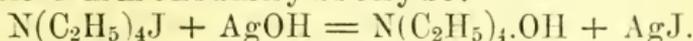
Destillirt man nun diese Ammoniumsalze mit Kali- oder Natronlauge, so gehen die freien Amine über:



Die tertiären Amine verbinden sich ferner, bei derselben Operation, mit den Jodiden der Alkoholradicale zu Tetraalkylammoniumsalzen:

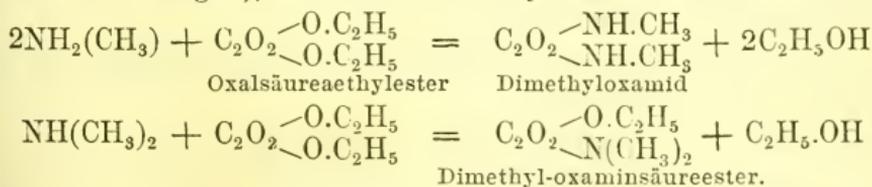


welche durch Destillation mit Kalilauge nicht zersetzt werden. Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd aber bilden sie Ammoniumhydroxyde:

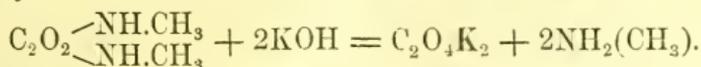


Bei dieser Reaction, der Einwirkung der Alkylhaloide auf Ammoniak, entsteht stets ein Gemenge der Salze der primären, secundären und tertiären Amine und der Ammoniumbasen. Die letzteren können aus dem Gemenge leicht rein abgeschieden werden: man destillirt das Gemenge mit Kalilauge, wobei die Amine übergehen, während die Ammoniumbasen zurückbleiben, da ihre Haloidverbindungen durch Alkalien nicht zerlegt werden.

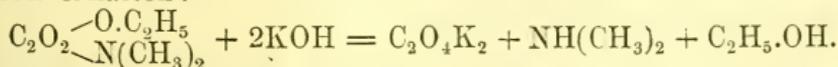
Um die primären, secundären und tertiären Amine von einander zu trennen, was durch fractionirte Destillation nur schwierig erreicht wird, dient folgendes Verfahren (vergl. Ber. 8, 760). Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäureäthylester, wodurch die primären Amine, wie Methylamin, in Dimethyloxamid übergeführt wird, das in Wasser leicht löslich ist; Dimethylamin bildet den Ester der Dimethyloxaminsäure (vergl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:



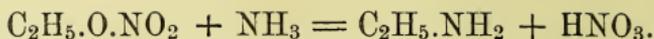
Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyloxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kalium zerfällt:



Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen, Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:

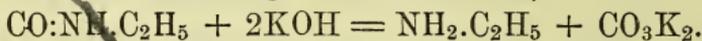


Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100° die Salpetersäureester:

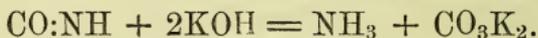


Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (Ber. 14, 421).

2) Man destillirt die Ester der Isocyansäure oder Isocyanursäure mit Kalilauge (Würtz, 1848):



Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

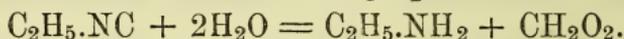


Man erhält bei dieser Reaction nur primäre Amine.

Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (Ber. 10, 131).

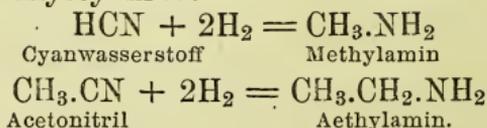
Aehnlich wie die Isocyansäureester durch Alkalien, werden die ihnen analog constituirten Isothiocyansäureester (die Senföle, s. diese) durch Schwefelsäure unter Bildung von primären Aminen zerlegt.

3) Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle mit verdünnter Salzsäure wobei Ameisensäure abgespaltet wird (Gautier):

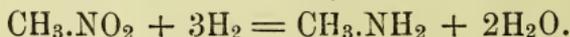


Die Isocyanide gewinnt man durch Erhitzen der Alkyljode mit Cyansilber (siehe diese).

4) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Nitrile oder Alkylcyanide:

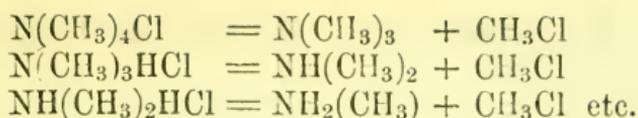


5) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, auf die Nitroaethane (Seite 91):



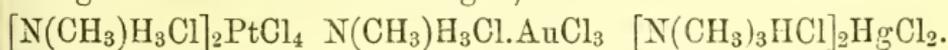
Ausser diesen allgemeinen Methoden existiren noch verschiedene andere Bildungsweisen der Amine; so entstehen sie durch Zersetzung complicirterer stickstoffhaltiger Verbindungen und der Amidosäuren.

Aus den Ammoniumbasen können umgekehrt durch trockene Destillation ihrer Haloidsalze die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:



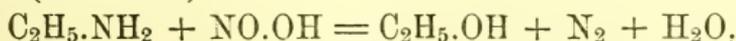
Es dienen diese Reactionen zur technischen Darstellung von Methylchlorid aus Trimethylamin.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden. Die höhern sind Flüssigkeiten und in Wasser unlöslich. Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle; die tertiären Amine sind stärker basisch als die secundären, letztere stärker als die primären. Sie können daher Ammoniak aus den Ammoniumsalzen verdrängen. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniumsalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie

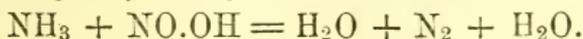


Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

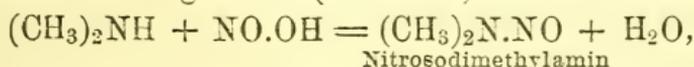
Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure (zweckmässiger wirkt man auf ihre Haloidsalze mit Silbernitrat ein) in die entsprechenden Alkohole übergeführt (v. S. 108):



eine Reaction, die der Zersetzung von Ammonitrit in Wasser und Stickstoff ganz analog ist:



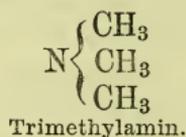
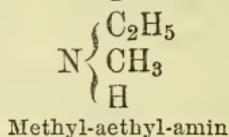
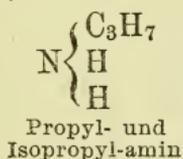
Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosoamine übergeführt (s. S. 154):



während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden.

Beim Erhitzen der Amine mit Kaliumpermanganatlösung erleiden sie Zersetzung, indem der Stickstoff eliminirt wird und die Alkyle zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren oxydirt werden (Ber. 8, 1237).

Die möglichen Isomerien der Amine sind sehr zahlreich und werden nicht nur durch die Isomerie der Alkoholradicale, sondern auch durch die Zahl der ersetzenden Gruppen bedingt, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:



Sie können dadurch unterschieden werden, dass die primären Amine bei der Einwirkung von Aethyljodid noch zwei Aethylgruppen, die secundären aber deren nur eine aufnehmen; während die tertiären Amine direct Ammoniumbasen bilden. Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre Fähigkeit Carbylamine und Senföle zu bilden (s. diese), die leicht durch den Geruch erkannt werden können (Ber. 8, 108 und 461).

### Primäre Amine.

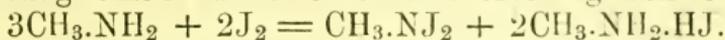
Methylamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  wird am zweckmässigsten durch Erhitzen von Cyansäuremethylester mit Kalilauge erhalten:



oder durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Chlorpikrin  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$  (Ann. 184, 150). Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cyanwasserstoff, und durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloide, wie Thein, Kreatin, Morphin.

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich unter  $0^\circ$  zu einer Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft. Bei  $12^\circ$  lösen sich 1150 Volume des Gases in

1 Vol. Wasser. Die wässrige Lösung zeigt alle Eigenschaften des wässrigen Ammoniaks, löst jedoch nicht die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium. Jod (wie auch Brom) fällt aus der Lösung einen dunkelrothen Niederschlag von  $\text{CH}_3.\text{NJ}_2$ :



Ueber erhitztes Kalium geleitet, zersetzt es sich in Cyankalium und Wasserstoff ( $\text{CH}_3.\text{NH}_2 + \text{K} = \text{CNK} + 5\text{H}$ ).

Die Salze des Methylamins sind in Wasser leicht löslich. Das HCl-Salz krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Blättern, die gegen  $100^\circ$  schmelzen und unzersetzt destilliren. Mit  $\text{PtCl}_4$  giebt es einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Doppelsalzes  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{HCl}]_2.\text{PtCl}_4$ . Das  $\text{AuCl}_3$ -Doppelsalz krystallisirt in Nadeln.

**Aethylamin**  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2$  ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,696 bei  $8^\circ$ , die bei  $18^\circ$  siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumhydrat wieder auf.

Das HCl-Salz  $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, die bei  $80^\circ$  schmelzen. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothem Rhomboëdern. Auch mit  $\text{PtCl}_2$  bildet es, ähnlich dem Ammoniak, eine Verbindung  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2$ . Mit  $\text{CO}_2$  vereinigt es sich zu einer weissen Masse, die aus der Lösung von  $\text{BaCl}_2$  allmählig Baryumcarbonat fällt und wahrscheinlich dem carbaminsauren Ammonium entspricht.

**Propylamin**  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{NH}_2$  ist eine bei  $49^\circ$  siedende Flüssigkeit. **Isopropylamin**  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{NH}_2$ , aus Isopropyljodid, siedet bei  $31^\circ$ .

**Butylamin**  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{NH}_2$  (normales) siedet bei  $76^\circ$ ; **Isobutylamin**  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{NH}_2$ , aus Gährungsbutylalkohol, siedet bei  $65^\circ$ .

**Isoamylamin**  $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{NH}_2$ , durch Destillation von Leucin mit Kalilauge erhalten, ist eine bei  $95^\circ$  siedende Flüssigkeit vom sp. Gewicht 0,815. Mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

**Allylamin**  $\text{C}_3\text{H}_5.\text{NH}_2$  ist durch Einwirkung von concentr. Schwefelsäure oder Zink und Salzsäure auf Senföl ( $\text{C}_3\text{H}_5.\text{N}:\text{CS}$ ) erhalten worden und bildet eine bei  $58^\circ$  siedende Flüssigkeit.

### Secundäre Amine.

**Dimethylamin**  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , am leichtesten durch Kochen von Nitrosodimethylanilin (s. dieses) mit Kalilauge zu erhalten,

ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, das unter  $+8^{\circ}$  sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Das Platindoppelsalz kry-  
stallisirt in grossen Nadeln.

**Diaethylamin**  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei  $57^{\circ}$  siedet.

Die secundären Amine werden auch als Imidbasen bezeichnet.

**Nitrosoamine.** Unter Nitrosoaminen versteht man Nitrosokörper (S. 91), welche die Nitrosogruppe an N gebunden enthalten. Alle basischen secundären Amine, d. h. solche welche die Gruppe NH an zwei Radicale gebunden enthalten, wie in  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix} \text{NH}$ , sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffs der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässriger oder saurer Lösung (Ber. 9, 112). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich und unzersetzt destillirbar sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert; mit Phenol und Schwefelsäure geben sie intensive Färbungen (Nitrosoreaction). Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 156).

Dimethylnitrosamin  $(\text{CH}_3)_2\text{N.NO}$  bildet ein gelbes stechend riechendes Oel. Diaethylnitrosamin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.NO}$ , aus HCl-Diaethylamin durch Destillation mit  $\text{KNO}_2$  in wässriger Lösung, ist ein bei  $177^{\circ}$  siedendes Oel. Durch conc. Salzsäure wird aus ihm Diaethylamin regenerirt.

### Tertiäre Amine.

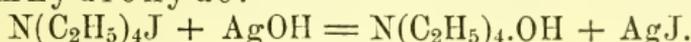
**Trimethylamin**  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , isomer mit Propylamin, ist in der Häringslake enthalten und entsteht bei der Destillation von Betaïn (aus Runkelrüben) mit Kalilauge. Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melassenschlempe. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei  $9,3^{\circ}$  siedet. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen. Das HCl-Salz ist leicht zerfliesslich.

**Triaethylamin**  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  siedet bei  $89^{\circ}$  und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocy-

ansäure-aethylester mit Natriumalkoholat:  $\text{CO:N.C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{ONa} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CO}_3\text{Na}_2$ .

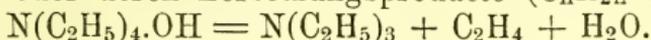
### Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine vereinigen sich mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, welche durch Aetzalkalien selbst beim Kochen kaum verändert werden. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd aber entstehen aus ihnen die Ammoniumhydroxyde:



Diese Ammoniumhydroxyde sind dem Kalium- oder Natriumhydroxyd ganz ähnlich. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ):



Enthält die Ammoniumbase verschiedene Alkyle, so wird das höhere Alkyl abgespalten (Ber. 14, 494).

Fügt man zu der wässrigen Lösung der Jodide Jod, so werden Verbindungen mit 3 und mit 5 Atomen Jod gefällt:

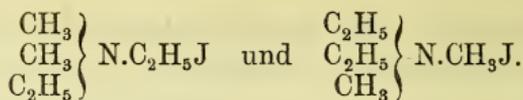


Die Trijodide sind meist dunkel violette Körper, während die Pentajodide dem Jod ähnlich sehen.

Tetraaethyl-ammoniumjodid  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$  wird durch Mengen von Triäthylamin mit Äthyljodid erhalten; die Mischung erwärmt sich und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen Prismen, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann in  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Mit feuchtem Silberoxyd entsteht

Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4.\text{OH}$ , das in feinen, leicht zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. An der Luft zieht es begierig Kohlensäure an. Sein Platindoppelsalz  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$  krystallisirt in Octaedern.

Dimethyl-diaethyl-ammoniumchlorid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$  ist aus Dimethylamin und Äthyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden:



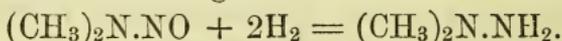
Beide Körper sind identisch (Ann. 180, 173). Es wird hierdurch erwiesen dass die Ammoniumverbindungen nicht, wie früher angenommen wurde, Molecularverbindungen sind (die vorstehenden Formeln sollen nur die verschiedenen Bildungsweisen bezeichnen), sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen; ferner ergibt sich daraus die Gleichwerthigkeit der fünf Stickstoffaffinitäten.

### Hydrazine.

Wie die Amine Derivate des Ammoniaks sind, so deriviren die Hydrazine von dem Körper  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ , Diamid oder Hydrazin genannt, welcher in freiem Zustande bis jetzt noch nicht bekannt ist, aber Analoge in dem flüss. Phosphorwasserstoff  $\text{H}_2\text{P-Ph}_2$  und im Dimethylarsin  $(\text{CH}_3)_2\text{As-As}(\text{CH}_3)_2$  aufweist. Bis jetzt sind nur Derivate mit 1 und 2 Alkylen bekannt (vergl. Phenylhydrazin):



Die letzteren entstehen aus den Nitrosoaminen durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die wässerigen oder alkoholischen Lösungen:

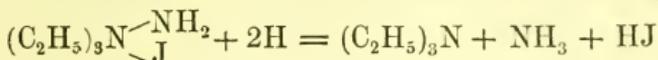


Nitrosoamine, welche auch Säureradicale enthalten, wie  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \text{N.NO}$  geben keine entsprechenden Hydrazine, sondern regeneriren die Amide.

Ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach sind die Hydrazine den Aminen sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich von ihnen durch ihre Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren. Sie sind starke Basen, die mit 1 und 2 Aeq. der Säuren Salze bilden.

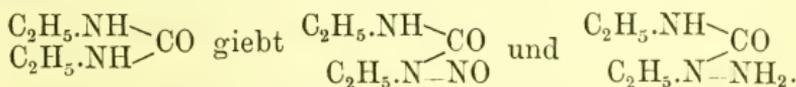
Dimethylhydrazin  $(\text{CH}_3)_2\text{N.NH}_2$  und Diaethylhydrazin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.NH}_2$  sind leicht flüchtige Flüssigkeiten, von ammoniakalischem Geruch und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Letzteres siedet bei  $96-99^\circ$ .

Das Diaethylhydrazin verbindet sich mit Aethyljodid zu dem Körper  $(C_2H_5)_2N.NH_2.C_2H_5J$ , welcher als das Ammoniumjodid  $(C_2H_5)_3N \begin{matrix} \vee \\ \text{NH}_2 \\ \text{J} \end{matrix}$  aufzufassen ist, da es durch Alkalien nicht zerlegt wird und mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisches Ammoniumhydroxyd bildet. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) zerfällt dieses Jodid nach der Gleichung:



Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (Ann. 199, 318).

Das Aethylhydrazin  $(C_2H_5)HN.NH_2$  ist aus Diaethylharnstoff mittelst der Nitroso- und Hydrazinverbindung erhalten worden:



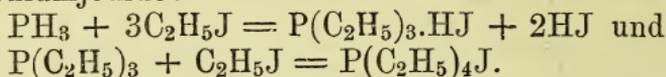
Letztere zerfällt, ähnlich allen Harnstoffverbindungen, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in  $C_2H_5.NH_2$ ,  $CO_2$  und Aethylhydrazin. Das Aethylhydrazin ist dem Diaethylhydrazin sehr ähnlich und siedet bei  $100^\circ$ . Es reducirt die Fehling'sche Kupferlösung schon in der Kälte.

Durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Aethylhydrazin, und Behandeln des Produktes mit Monokaliumcarbonat entsteht das Kaliumsalz der Aethylhydrazinsulfosäure  $(C_2H_5)NH-NH.SO_3K$ , aus welchem durch Einwirkung von Quecksilberoxyd das Kaliumsalz der Diazoaethansulfonsäure  $C_2H_5.N=N.SO_3K$  gebildet wird. Dieser Körper ist in der Fettreihe der einzige näher bekannte Repräsentant einer in der Benzolreihe in zahlreichen Gliedern vorkommenden, sehr wichtigen Klasse von Verbindungen, welche Diazokörper genannt werden und die durch die einerseits an Kohlenstoffradicale gebundene Diazo-Gruppe  $-N=N-$  charakterisirt sind.

## Phosphine oder Phosphorbasen.

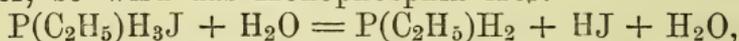
Der Phosphorwasserstoff  $PH_3$  hat nur schwach basische Eigenschaften und vereinigt sich nur mit  $HJ$  zu einer wenig beständigen Phosponium-Verbindung  $PH_4J$ . Durch Eintritt von Alkylen aber erlangt er den stark basischen Charakter des Ammoniaks und bildet den Aminen ganz entsprechende Verbindungen — die Phosphorbasen oder Phosphine.

Lässt man Alkyljodide auf Phosphorwasserstoff einwirken, so entstehen ausschliesslich tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide:



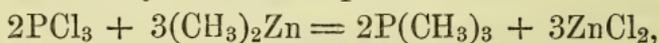
Die primären und secundären Phosphine sind erst in letzterer Zeit von A. W. Hofmann erhalten worden, durch Einwirkung der Alkyljodide auf Jodphosphonium bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, indem das Gemenge auf etwa 150° erhitzt wird. Es bildet sich hierbei ein Gemenge der primären und secundären Phosphine:  $2\text{PH}_4\text{J} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{ZnO} = 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_3\text{J} + \text{ZnJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PH}_4\text{J} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{ZnO} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{J} + \text{ZnJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Behandelt man das krystallinische Reactionsproduct mit Wasser, so wird das Monophosphin frei:

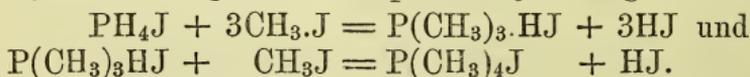


ähnlich wie  $\text{PH}_4\text{J}$  durch Wasser in  $\text{PH}_3$  und  $\text{HJ}$  zersetzt wird, — während das  $\text{HJ}$ -Salz des Diaethylphosphins nicht verändert wird. Kocht man letzteres aber mit Natronlauge, so wird Diaethylphosphin frei.

Die tertiären Phosphine sind zuerst von Thénard (1846) durch Einwirkung der Alkyljodide auf Phosphorcalcium erhalten worden. Sie entstehen ferner bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Phosphorchlorür:



wie auch beim Erhitzen der Alkyljodide mit amorphem Phosphor auf 100°. Am zweckmässigsten erhält man sie durch Erhitzen von Jodphosphonium mit den Alkyljodiden auf 150—180°, wobei zugleich Phosphoniumjodide gebildet werden:



Erwärmt man das Reactionsproduct mit Kalilauge, so wird das tertiäre Phosphin ausgeschieden, während das Jodid der Phosphoniumbase nicht zersetzt wird (ähnlich wie bei den Aminen).

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeiten von äusserst starkem, betäubendem Geruch.

In Wasser sind sie nahezu unlöslich. An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher bei Luftausschluss geschehen. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich sehr leicht. Mit den Säuren bilden sie Salze. Die primären Phosphine sind nur sehr schwach basisch und werden daher ihre Salze durch Wasser zersetzt (s. oben).

#### Primäre Phosphine.

Methylphosphin  $P(CH_3)H_2$  ist ein Gas, das sich bei  $-20^\circ$  zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sein salzsaures Salz  $P(CH_3)H_2 \cdot HCl$  wird durch concentrirte Salzsäure nicht zersetzt; mit  $PtCl_4$  bildet es ein Doppelsalz. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure bildet das Methylphosphin Methylphosphosäure  $CH_3 \cdot PO(OH)_2$  (s. S. 146).

Aethylphosphin  $P(C_2H_5)H_2$  ist eine bei  $+25^\circ$  siedende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt. Es oxydirt sich sehr energisch an der Luft und entzündet sich mit Chlor und Brom. Das Platindoppelsalz bildet rothe Nadeln.

Isopropylphosphin  $P(C_3H_7)H_2$  siedet bei  $41^\circ$ ; Isobutylphosphin  $P(C_4H_9)H_2$  bei  $62^\circ$ .

#### Secundäre Phosphine.

Dimethylphosphin  $P(CH_3)_2H$  ist eine bei  $25^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Dimethyl-phosphinsäure  $(CH_3)_2PO \cdot OH$  oxydirt (S. 147).

Diaethylphosphin  $P(C_2H_5)_2H$  siedet bei  $85^\circ$  und ist selbstentzündlich. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Diaethylphosphinsäure  $(C_2H_5)_2PO \cdot OH$ .

Diisopropylphosphin  $P(C_3H_7)_2H$  siedet bei  $118^\circ$ . Diisobutylphosphin  $P(C_4H_9)_2H$  siedet bei  $210-215^\circ$ , raucht an der Luft, ist aber nicht selbstentzündlich.

Die Salze der secundären Phosphine werden durch Wasser nicht zersetzt; am leichtesten sind die HJ-Salze und die Doppelsalze mit Platinchlorid darstellbar.

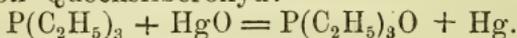
#### Tertiäre Phosphine.

Trimethylphosphin  $P(CH_3)_3$  wird auch durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid erhalten. Es bildet eine farblose, widerlich riechende Flüssig-

keit, die auf Wasser schwimmt; siedet bei  $40^{\circ}$ . An der Luft raucht es stark, unter Absorption von Sauerstoff, und entzündet sich. Bei langsamer Oxydation entsteht das Oxyd  $P(CH_3)_3O$ , welches an der Luft zerfliessliche Krystalle bildet. Schwefel löst sich in Trimethylphosphin unter Bildung vom krystallinischen Sulfid  $P(CH_3)_3S$ . Ebenso verbindet sich Trimethylphosphin mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen, wie auch mit  $CS_2$ . Mit den Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die in Wasser leicht löslich sind.

Triaethylphosphin  $P(C_2H_5)_3$  ist dem Trimethylphosphin ganz ähnlich; es hat das sp. Gew. 0,812 bei  $15^{\circ}$  und siedet bei  $127^{\circ}$ . Es reagirt neutral. In den Säuren löst es sich langsam zu Salzen. Das Platindoppelsalz  $[P(C_2H_5)_3HCl]_2.PtCl_4$  ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in rothen Nadeln. Mit den Halogenen bildet es krystallinische Verbindungen  $P(C_2H_5)_3X_2$ .

Triaethylphosphinoxyd  $P(C_2H_5)_3O$  entsteht aus dem Phosphin bei langsamer Oxydation an der Luft, wie auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd:



Es bildet zerfliessliche Nadeln, schmilzt bei  $53^{\circ}$  und destillirt bei  $243^{\circ}$  unzersetzt. Mit den Haloidsäuren bildet es Dihaloide, wie  $P(C_2H_5)_3Cl_2$ . Beim Erwärmen mit Natrium wird Triaethylphosphin regenerirt.

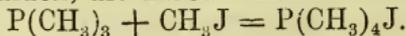
Schwefel löst sich in  $P(C_2H_5)_3$  zu Triaethylphosphinsulfid  $P(C_2H_5)_3S$ , das aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei  $94^{\circ}$  schmelzen und gegen  $100^{\circ}$  destilliren. Durch Quecksilber- oder Bleioxyd wird es in das Oxyd übergeführt.

Mit  $CS_2$  verbindet sich das Triaethylphosphin zu der in rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung  $P(C_2H_5)_3.CS_2$ ; sie ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei  $95^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt.

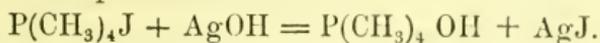
Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das Triaethylphosphin wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch Addition von 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloide Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe  $P(CH_3)_4$  die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 134), beim Tellur, Arsen und bei fast allen weniger positiven Metallen.

#### Phosphoniumbasen.

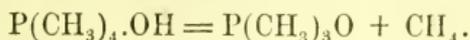
Die tertiären Phosphine verbinden sich mit den Alkyljodiden zu Phosphoniumjodiden, die durch Alkalien nicht zersetzt werden:



Behandelt man aber die Jodide mit feuchtem Silberoxyd, so resultiren die Phosphoniumbasen:



Dieselben sind den Ammoniumbasen ganz ähnlich, reagiren stark alkalisch, absorbiren Kohlensäure und sättigen die Säuren unter Bildung von Salzen. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich in Phosphinoxyd und Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe:

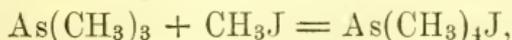


Tetraaethyl-phosphoniumjodid  $P(C_2H_5)_4J$  bildet in Wasser leicht lösliche, weisse Krystalle. Beim Erhitzen zerfällt es in  $P(C_2H_5)_3$  und  $C_2H_5J$ .

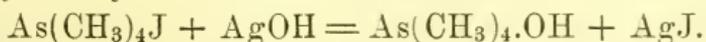
Tetraaethyl-phosphoniumhydroxyd  $P(C_2H_5)_4.OH$  ist ein an der Luft zerfliesslicher, krystallinischer Körper. Bildet mit den Säuren gut krystallisirende Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothern Octaëdern.

### Arsenbasen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend, bilden seine Verbindungen mit den Alkoholradicalen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen d. h. den Verbindungen der Alkoholradicale mit den Metallen. Die Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen zeigt sich in der Existenz der tertiären Arsine  $As(CH_3)_3$ , welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Sie zeigen in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen Verbindungen  $As(CH_3)_3X_2$  zu bilden. Mit den Jodiden der Alkoholradicale vereinigen sich die tertiären Arsine zu Arsoniumjodiden:



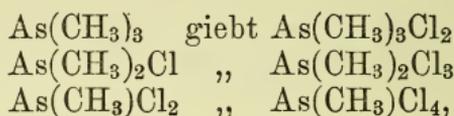
welche bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd Arsoniumhydroxyde bilden:



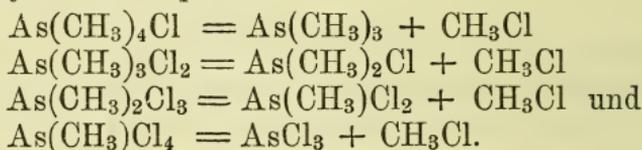
Diese Arsoniumhydroxyde sind, gleich den Ammonium- und Phosphoniumbasen, stark alkalisch reagirende Körper, welche mit den Säuren Salze bilden.

Die den primären und secundären Aminen und Phosphinen entsprechenden Verbindungen des Arsens, wie  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{H}_2$  und  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ , sind, ähnlich wie bei den Metallen, nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Es erlangt aber das Arsen, ähnlich wie die Metalle, durch Anlagerung von einer oder zwei Alkylgruppen einen mehr positiven Charakter: die Verbindungen  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  und  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  verhalten sich ähnlich den Chloriden der positiveren Metalle.

Die Verbindungen der Form  $\text{AsX}_3$  vermögen durch Addition zweier Halogenatome in Verbindungen der Form  $\text{AsX}_5$  überzugehen:



welche beim Erhitzen sich in Verbindungen der Form  $\text{AsX}_3$  und in Alkylhaloide spalten.



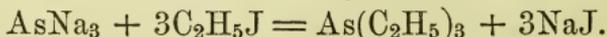
Je grösser die Anzahl der Halogenatome, um so leichter ist die Spaltung;  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$  zerfällt schon bei  $0^\circ$ , während  $\text{AsCl}_5$  bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

### Tertiäre Arsine und Arsoniumverbindungen.

Die tertiären Arsine entstehen bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Arsenrichlorid:



ferner beim Erwärmen der Alkyljodide mit Arsennatrium:



Das hierbei zugleich gebildete Kakodyl wird durch fractionirte Destillation abgeschieden.

Arsentrimethyl  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von sehr unangenehmen Geruch, die unter  $100^\circ$  siedet. Es raucht an der Luft und verbindet sich mit Sauerstoff zu dem Oxyd  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$ , das grosse, zerfliessliche Krystalle bildet. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich zu

in Wasser löslichen Körpern,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{S}$ . Mit Methyljodid bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Tetramethylarsoniumjodid  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ , das aus Wasser in farblosen glänzenden Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen zersetzt es sich in  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{CH}_3\text{J}$ . Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bildet es Tetramethylarsoniumhydroxyd  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ , ein zerfliesslicher krystallinischer Körper, der stark alkalisch reagirt, Ammoniak aus Ammoniumsalzen verdrängt, und mit Säuren krystallinische Salze bildet.

Triäthylarsin  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ist eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die bei  $140^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedet. Es raucht an der Luft, entzündet sich aber nur beim Erhitzen. Jod fällt aus der aetherischen Lösung das Jodid  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$  als gelben amorphen Körper. Das Oxyd  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$  ist ein schweres Oel von unangenehmem Geruch; mit Salpetersäure scheint es ein Salz zu bilden. Das Sulfid  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$  ist ein krystallinischer, in Wasser löslicher Körper.

Mit Aethyljodid verbindet sich das Triäthylarsin zu Tetraäthylarsoniumjodid  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ , ein in Nadeln krystallisirender Körper, der mit Silberoxyd das Hydroxyd  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$  bildet. Letzteres ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper, der stark basisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche, orangerothe Krystalle.

### Dimethylarsenverbindungen.

Die einwerthige Gruppe  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$  besitzt einen stark basischen Charakter und vermag eine Reihe von Verbindungen zu bilden, welche ihres äusserst widerlichen Geruches wegen Kakodylverbindungen (von *κακός* und *ὀδεῖν*) genannt worden sind:

$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	Kakodylchlorid	$\text{As}(\text{CH}_3)_2$	Freies Kakodyl
$\text{As}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Kakodyloxyd	$\text{As}(\text{CH}_3)_2$	
$\text{As}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$		$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	Kakodylcyanid
$\text{As}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array}$	Kakodylsulfid	$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O.OH}$	Kakodylsäure.
$\text{As}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array}$			

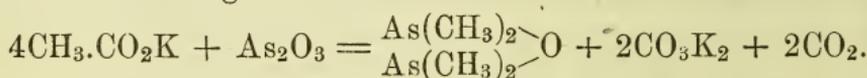
Kakodylchlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  entsteht beim Erhitzen von Trimethylarsendichlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$  (siehe oben) und bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf Kakodyloxyd. Leichter erhält man es durch Erhitzen der Verbindung von Kakodyloxyd und  $\text{HgCl}_2$  mit Salzsäure. Es ist eine farblose, gegen  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit von betäubendem Geruch. Es verhält sich wie ein Chlorid der Alkalimetalle und bildet mit  $\text{PtCl}_4$  ein unlösliches Doppelsalz. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Trichloride  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ , das schon bei  $50^\circ$  in  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  zerfällt.

Das Bromid und das Jodid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$  gleichen dem Chloride und werden auf ähnliche Weise erhalten.

Kakodyl  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 = \begin{matrix} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , Di-arsendimethyl, entsteht beim

Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Es ist eine farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $170^\circ$  siedet und bei  $-6^\circ$  krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes  $\text{As}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ .

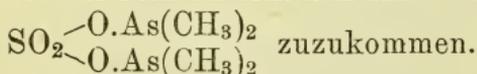
Kakodyloxyd  $\begin{matrix} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ , auch Alkarsin genannt; wird am leichtesten durch Destillation von Arsentrioxyd mit essigsaurem Kalium gewonnen:



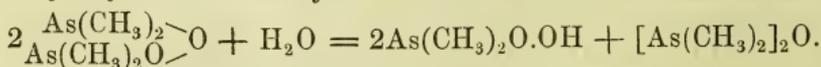
Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd entflammt an der Luft, da es etwas freies Kakodyl enthält; das reine Kakodyloxyd ist nicht selbstentzündlich.

Das Kakodyloxyd ist eine farblose, äusserst stark riechende Flüssigkeit, die bei  $150^\circ$  siedet und bei  $-25^\circ$  zu Krystallschuppen erstarrt; sp. Gew. 1,462 bei  $15^\circ$ . In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht aber in Alkohol und Aether.

Mit den Säuren verbindet es sich zu Salzen, die indessen schwer rein zu erhalten sind. Dem Sulfat scheint die Formel



Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in kakodylsaures Kakodyloxyd über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

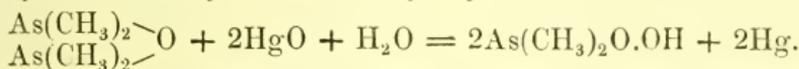


Kakodylsulfid  $\begin{matrix} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$  wird durch Destillation von Kakodylchlorid mit Baryumsulfid erhalten, als eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Durch Salzsäure wird es in Kakodylchlorid und  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Schwefel löst sich in Kakodylsulfid, wie auch in Kakodyl, zu dem Disul-

fide  $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{S}_2$ , das in rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei  $50^\circ$  schmelzen.

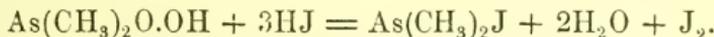
Kakodyleyanid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$  durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Cyanquecksilber, oder durch Einwirkung von CNH auf Kakodyloxyd erhalten, krystallisirt in glänzenden Prismen, die bei  $37^\circ$  schmelzen und bei  $140^\circ$  sieden.

Kakodylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OH}$  (v. S. 147) wird durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:



Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grossen Prismen, die bei  $200^\circ$  unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Sie ist geruchlos und scheint nicht giftig zu sein. Die Lösung reagirt sauer und bildet mit Metalloxyden krystallisirbare Salze, wie  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OAg}$ .

Durch HJ-Säure wird die Kakodylsäure zu Kakodyljodid reducirt:



Durch Schwefelwasserstoff entsteht Kakodylsulfid.

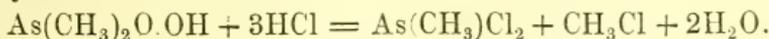
Die Salze der der Kakodylsäure entsprechenden Thiokakodylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{AsS.SH}$  entstehen durch Einwirkung von Salzen der Schwermetalle auf Kakodyldisulfid.

Den Methylverbindungen entsprechen ganz ähnlich constituirte Aethylverbindungen, welche indessen weniger untersucht sind.

Aethylkakodyl  $\begin{array}{c} \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ , Diaethylarsen, bildet sich, zugleich mit Triäthylarsen, beim Erhitzen von Natriumarsen mit Aethyljodid. Ein bei  $185\text{--}195^\circ$  siedendes Oel, das sich an der Luft entzündet. Durch langsame Oxydation der alkoholischen Lösung an der Luft entsteht die Diaethylarsinsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO.OH}$ , welche in zerfliesslichen Blättchen krystallisirt.

### Monomethyl-arsenverbindungen.

Methylarsendichlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  entsteht durch Zersetzung von  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$  (S. 163) beim Erhitzen, ferner beim Destilliren von Kakodylsäure mit Salzsäure:



Es ist eine in Wasser lösliche schwere Flüssigkeit, die bei  $133^\circ$  siedet. Mit Chlor verbindet es sich bei  $-10^\circ$  zu  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ , das bei  $0^\circ$  in  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  zerfällt. Schwefelwasserstoff fällt aus der alkoholischen Lösung das Sulfid  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{S}$ , welches in farblosen Blättchen krystallisirt und bei  $110^\circ$  schmilzt.

Durch Einwirkung von Natriumcarbonat auf die wässrige Lösung von Methylarsendichlorid entsteht Methylarsenoxyd  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}$ . Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei  $95^\circ$  schmelzen und mit Wasserdampf destillirt werden können. Es verhält sich wie ein basisches Oxyd und wird durch Einwirkung der Haloidsäuren und durch Schwefelwasserstoff in Halogenverbindungen resp. in das Sulfid übergeführt.

Lässt man Silberoxyd auf die wässrige Lösung von Arsenmethyloxyd einwirken, so entsteht das Silbersalz der Methylarsonsäure  $(\text{CH}_3)\text{AsO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , welche der Methylphosphosäure (S. 147) entspricht. Die freie Säure krystallisirt in grossen Tafeln, reagirt sauer, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, und bildet mit den Basen krystallinische Salze, wie  $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OAg})_2$ . Durch  $\text{PCl}_5$  wird sie in  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  übergeführt.

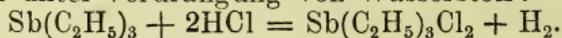
### Antimonverbindungen.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkoholradicalen sind denen des Arsens ganz ähnlich; es existiren jedoch keine Derivate mit 1 und 2 Alkylen.

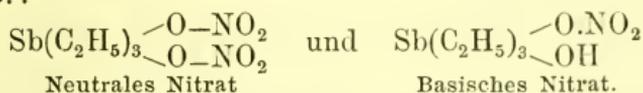
Antimontrimethyl  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ , Trimethylstibin, entsteht beim Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium. Es ist eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet; siedet bei  $80^\circ$ . In Alkohol ist es schwer, in Aether aber leicht löslich. Mit den Halogenen und mit Sauerstoff vereinigt es sich zu ähnlichen Verbindungen wie Triaethylstibin. Lässt man auf das Dijodid  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$  Zinkmethyl einwirken, so entsteht Antimonpentamethyl  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ , eine gegen  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit, die nicht selbstentzündlich ist.

Mit Methyljodid verbindet sich das Trimethylstibin zu Tetramethylstiboniumjodid  $\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{J}$ , das aus Wasser in schönen Tafeln krystallisirt. Beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd bildet es das Hydroxyd  $\text{Sb}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ , — eine zerfliessliche krystallinische Masse, die stark alkalisch reagirt. Mit Säuren bildet das Hydroxyd schön krystallisirende Salze.

Antimontriaethyl  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Triaethylstibin, ist den Trimethylverbindungen ganz ähnlich. In seinen Reactionen zeigt es ganz den Charakter eines zweiwerthigen Metalls, etwa des Calciums oder Zinks (v. S. 160 u. 170); es vereinigt sich sehr energisch mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen, und zersetzt die conc. Haloidsäuren unter Verdrängung von Wasserstoff:



Das Dichlorid  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$  ist eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch. Das Bromid erstarrt bei  $-10^\circ$ ; das Jodid krystallisirt in Nadeln, die bei  $70^\circ$  schmelzen. Durch langsame Oxydation von Triaethylstibin an der Luft entsteht Triaethylstibinoxyd  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ , ein fester amorpher, in Wasser löslicher Körper, der sich wie ein zweisäuriges Oxyd verhält und basische und neutrale Salze bildet, die gut krystallisiren, z. B.:



Neutrales Nitrat

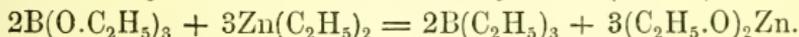
Basisches Nitrat.

Das Triaethylstibinsulfid  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$  entsteht durch Vereinigung von Triaethylstibin mit Schwefel, und bildet glänzende Krystalle, die gegen  $100^\circ$  schmelzen. Es verhält sich etwa wie Calciumsulfid, ist in Wasser leicht löslich, fällt aus den Salzen der Schwermetalle Schwefelmetalle (wobei Salze des Oxyds entstehen) und wird durch Säuren zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Salzen des Triaethylstibinoxydes.

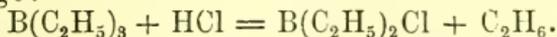
Mit Aethyljodid verbindet sich Triaethylstibin zu Tetraethylstiboniumjodid  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ , das aus Wasser in grossen Prismen krystallisirt. Mit Silberoxyd bildet das Jodid Tetraethylstiboniumhydroxyd  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\cdot\text{OH}$ , eine dicke Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

### Borverbindungen.

Bortriaethyl  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entsteht durch Einwirkung von Zinkäethyl auf  $\text{BCl}_3$  und auf Borsäure-äthylester (S. 146):



Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch, die bei  $95^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,696 bei  $23^\circ$ . Sie entzündet sich an der Luft und brennt mit grüner Flamme. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird das Bortriaethyl in Bordiaethylchlorid und Aethan zerlegt:



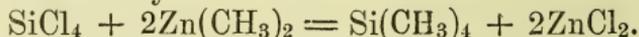
Bei langsamer Oxydation an der Luft geht Bortriaethyl in den Diaethylester der Aethylborsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B} \begin{array}{l} \text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  über, eine bei  $125^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol und Aethylborsäure zersetzt wird. Die Aethylborsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{OH})_2$  ist ein krystallinischer, flüchtiger Körper, der schwach sauer reagirt und in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Bortrimethyl  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  ist ein farbloses Gas, das sich in der Kälte verdichtet.

## Siliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Verbindungen mit Alkoholradicalen sind daher den Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich.

**Siliciumtetramethyl**  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{SiCl}_4$  mit Zinkmethyl:



Es ist eine bewegliche leichte Flüssigkeit, die bei  $30^\circ$  siedet. Es wird durch Wasser nicht verändert und verhält sich ähnlich wie ein Kohlenwasserstoff (Tetramethylkohlenstoff  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  siedet bei  $+10^\circ$ ).

**Siliciumtetraethyl**  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  ist der Methylverbindung ganz ähnlich und siedet bei  $153^\circ$ . Bei der Einwirkung von Chlor entsteht die Chlorverbindung  $\text{Si} \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{array} \right.$ , welche bei  $185^\circ$  siedet und sich ganz wie das Chlorid eines Kohlenwasserstoffs verhält. Bei der Einwirkung von essigsäurem Kalium bildet das Chlorid den Essigsäureester



der durch Alkalien in Essigsäure und den Alkohol



zerlegt wird. Dieser sog. **Siliconylalkohol**, der dem Nonylalkohol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$  entspricht, bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $190^\circ$  siedet.

**Disiliciumhexaethyl**  $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf  $\text{Si}_2\text{J}_6$  (aus  $\text{SiJ}_4$  mit Silber erhalten) und bildet eine bei  $250-253^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Erhitzt man Kieselsäure-aethylester  $\text{Si}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (S. 147) mit Zinkaethyl und Natrium, so werden eine bis alle Aethoxylgruppen  $(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)$  durch Aethylgruppen ersetzt und entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Triethylsiliciumestern und von Siliciumtetraethyl, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können.

**Triethylsilicium-aethylester**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{\text{IV}}{\text{Si}}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$  ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $153^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,841 bei  $0^\circ$ . Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm der Essigsäureester, welcher beim Verseifen mit Kali das

Triaethylsiliciumhydroxyd  $(C_2H_5)_3Si.OH$  bildet. Diese auch Triaethylsilicol genannte Verbindung entspricht dem Triaethylcarbinol  $(C_2H_5)_3C.OH$  und verhält sich wie ein Alkohol. Es ist eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Diaethylsilicium-diaethylester  $(C_2H_5)_2Si(O.C_2H_5)_2$  ist eine angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $155,8^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,875 bei  $0^\circ$ . Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entstehen aus ihm die Verbindungen  $(C_2H_5)_2Si \left. \begin{matrix} O.C_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right\}$  und  $(C_2H_5)_2SiCl_2$ . Letztere ist eine bei  $148^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und mit Wasser das Diaethylsiliciumoxyd  $(C_2H_5)_2SiO$  bildet, welches dem Diaethylketon  $(C_2H_5)_2CO$  analog ist.

Aethylsilicium-triaethylester  $(C_2H_5)Si(O.C_2H_5)_3$  ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, die bei  $159^\circ$  siedet und durch Wasser langsam zersetzt wird. Mit Acetylchlorid erhitzt, bildet er Aethylsiliciumtrichlorid  $(C_2H_5)SiCl_3$ , eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche gegen  $100^\circ$  siedet und mit Wasser die Aethylkieselsäure  $(C_2H_5)SiO.OH$  (Silicopropionsäure) bildet, welche der Propionsäure  $C_2H_5.CO.OH$  analog constituirt ist. Sie bildet ein amorphes weisses Pulver, das beim Erhitzen an der Luft verglimmt. In Kali- und Natronlauge löst sie sich zu Salzen.

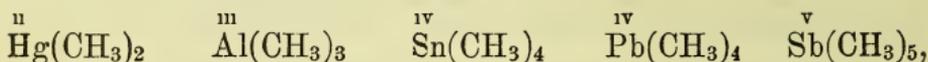
## Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkoholradicalen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen  $C_nH_{2n}$  konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Wie es keine strenge Grenze zwischen Metallen und Metalloiden giebt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor- und Stickstoffbasen, andererseits durch die Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an; während die Zinnverbindungen sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich ihrer Stellung im periodischen System gemäss an die electro-negativen Metalloide anschliessen. In den 3 grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (vergl. Anorg. Chemie, 3. Aufl. p. 283). Die

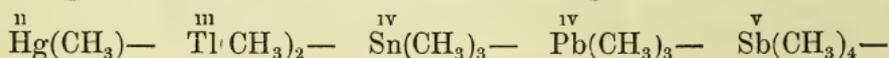
nicht isolirten und nicht flüchtigen Alkylverbindungen des Kalium und Natrium scheinen den Wasserstoffverbindungen  $\text{Na}_2\text{H}$  und  $\text{K}_2\text{H}$  oder dem Acetylnatrium  $\text{C}_2\text{HNa}$  analog zu sein.

Diejenigen Verbindungen welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie

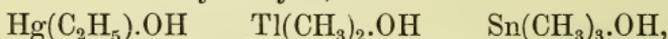


sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampf-Form übergehen; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel um die Moleculargrößen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen. Als Grenzverbindungen vermögen sie keine weiteren Affinitäten direct zu binden.

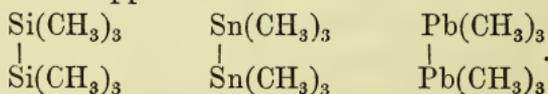
In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molekülen durch Austritt einzelner Alkyle derivirenden metallorganischen Radicale. Die einwerthigen Radicale, wie



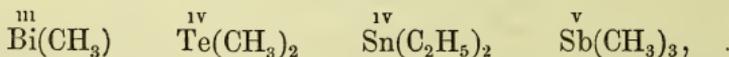
welche gleich allen andern einwerthigen Radicalen an sich nicht isolirbar sind, gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie



welche den Aetzalkalien  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  ganz ähnlich sind. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige (Derivate der Metalle der Siliciumgruppe) befähigt sich zu verdoppeln:



Die von den Grenzverbindungen durch weitem Austritt von zwei Alkylen derivirenden zweiwerthigen Radicale, wie

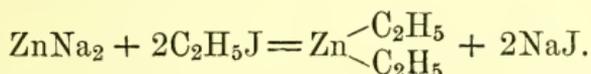


gleichem in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Moleküle sind sie aber in hohem Grade geneigt, direct zwei Affinitäten zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimontriaethyls  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (s. S. 166), und wie es scheint auch des Tellurdiaethyls  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff Salze zu bilden.

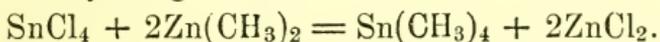
Schliesslich können die dreiwertigen Radicale, wie  $\overset{v}{\text{As}}(\text{CH}_3)_2$ , welche ähnlich dem Vinyl  $\text{C}_2\text{H}_3$  auch einwertig functioniren, dem Aluminium und die sog. Kakodylsäure  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O.OH}$  (S. 165) dem Aluminiummetahydrat  $\text{AlO.OH}$  verglichen werden.

Es ergibt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch successive Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten basisch-alkalischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloiden Elementen (dem Schwefel und Phosphor, vergl. S. 134 u. 160) zur Geltung kommt. Das ganze Verhalten aller Alkylverbindungen weist darauf hin, dass die verschiedenen Eigenschaften der chemischen Elementaratome durch die Annahme von weiteren Ursubstanzen gedeutet werden können (vergl. Anorg. Chem. 3. Aufl. p. 284).

Die meisten metallorganischen Verbindungen können durch directe Einwirkung der Metalle oder ihrer Natriumlegirungen auf die Bromide und Jodide der Alkoholradicale dargestellt werden:

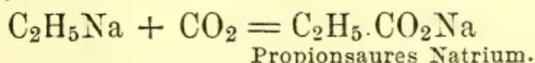


Die Verbindung der electronegativeren Metalle werden auch aus den Metallchloriden durch Einwirkung von Zink- und Quecksilberalkylen gebildet:



### Verbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder Zinkaethyl (S. 173) Kalium oder Natrium, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab; die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, — wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle. So absorhirt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren:



Durch Einwirkung von Kohlenoxyd entstehen Ketone. In freiem Zustande können jedoch diese supponirten Alkaliverbindungen nicht abgeschieden werden, da sie sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kalium und Natrium zer-

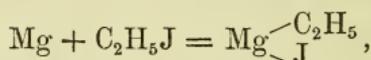
setzen. An der Luft oxydiren sich die Lösungen sehr energisch und werden durch Wasser äusserst heftig zersetzt.

### Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

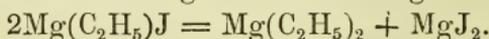
1) Berylliumaethyl  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht beim Erhitzen von Beryllium mit Quecksilberaethyl, als eine farblose Flüssigkeit, die bei 185—188° siedet. Sie raucht stark an der Luft und entzündet sich von selbst. Durch Wasser wird sie energisch zersetzt unter Abscheidung von  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Berylliumpropyl  $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  siedet gegen 245°.

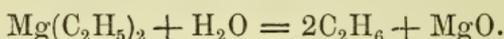
2) Magnesiumaethyl  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Erwärmt man Magnesiumfeile mit Aethyljodid bei Abschluss von Luft, so entsteht zuerst Magnesiumaethyljodid:



das beim Erhitzen nach folgender Gleichung zerfällt:

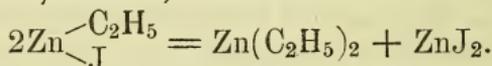


Das Magnesiumaethyl ist eine an der Luft entzündliche Flüssigkeit, die durch Wasser sehr energisch unter Bildung von Aethan zersetzt wird:



### 3) Zinkverbindungen.

Lässt man Zinkfeile auf die Jodide der Alkoholradicale im Sonnenlicht einwirken, so bilden sich allmählich, wie beim Magnesium, Jodide, welche beim Erhitzen zerfallen:

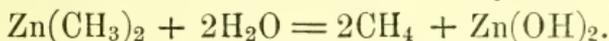


Die Dialkylverbindungen erhält man am zweckmässigsten durch Erhitzen einer Lösung der Alkyljodide in absolutem Aether mit granulirtem Zink oder mit Zinkspähnen, in geschlossenen Gefässen bei etwa 100—120° (Frankland).

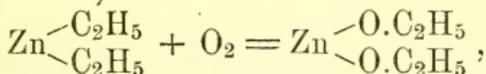
Bei niedrigerer Temperatur geht die Reaction vor sich, wenn anstatt des Zinks eine Legirung von Zink und Natrium angewendet wird. Man führt die Operation in folgender Weise aus. In einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel geschlossen und mit einem aufrecht gerichteten Kühler verbunden ist, bringt man das Gemenge des Alkyljodides mit Aether und Zinknatrium, verdrängt die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure und erhitzt dann den Kolben auf dem Wasserbade. Nach beendeter Reaction wird der Kühler umgekehrt und die Zinkverbindung im Kohlensäurestrom abdestillirt.

Die Reaction findet auch ohne Zinknatrium mit reinen Zinkspähnen statt, wenn man die Zinkspähne zuvor mit Schwefelsäure anätzt und den Druck im Apparate erhöht; es geschieht das in der Weise, dass man die innere Röhre des Kühlers mit einer Glasröhre verbindet, die in Quecksilber taucht (Ann. 173, 147, u. 152. 321).

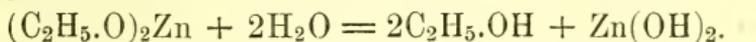
Die Zinkalkyle sind farblose Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhaftige Brandwunden. Durch Wasser werden sie sehr energisch zersetzt, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Zinkhydrat:



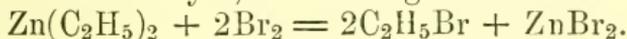
Bei langsamer Oxydation an der Luft (in aetherischer Lösung) wird Sauerstoff addirt und es entstehen Zinkalkoholate (vergl. S. 114):



welche durch Wasser in Alkohole und Zinkhydrat zersetzt werden:

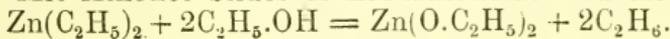


Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, sehr energisch zersetzt:



Zinkmethyl  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  ist eine unangenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei  $46^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,386 bei  $10^\circ$ .

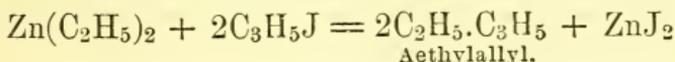
Zinkaethyl  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  siedet bei  $118^\circ$  und hat das sp. Gew. 1,182 bei  $18^\circ$ . Mit Alkohol bildet es Zinkalkoholat und Aethan:



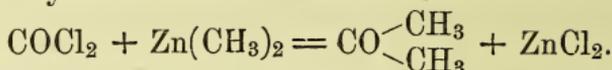
Schwefel löst sich in ihm zu Zinkmercaptid  $\text{Zn}(\text{S C}_2\text{H}_5)_2$ .

Zinkisoamyl  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$  siedet bei  $220^\circ$ , raucht stark an der Luft, aber entzündet sich nicht von selbst.

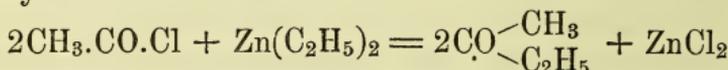
Die Zinkalkyle sind sehr reactionsfähig und dienen daher zur Darstellung vieler anderer Verbindungen. So reagiren sie leicht mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloide, wobei die Alkylverbindungen der letztern gebildet werden. Beim Erhitzen (auf  $150^\circ$ ) mit den Jodiden der Alkoholradicale entstehen Kohlenwasserstoffe (v. S. 52):



Mit Kohlenoxychlorid entstehen Ketone:



Die Ketone bilden sich ebenfalls bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf die Chloride der Säureradiale in der Kälte:



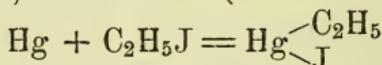
□ Acetylchlorid Methylaethylketon,

während bei überschüssigem Zinkalkyl die tertiären Alkohole gebildet werden (v. S. 106).

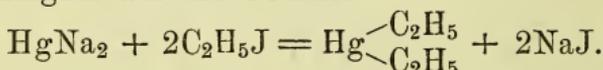
Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbiert, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfsäuren (S. 133). Stickoxyd löst sich in Zinkdiaethyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und  $\text{CO}_2$  das Zinksalz der sog. Dinitroaethylsäure  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  erhalten wird.

#### 4) Quecksilberverbindungen.

Die Quecksilberverbindungen entstehen ähnlich den Zinkverbindungen. Die Jodide der Alkoholradiale verbinden sich mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Tageslicht, zu Jodiden (ähnlich dem Zink):

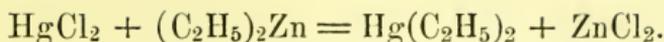


Die Dialkylverbindungen entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Jodide:



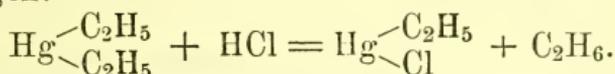
Am zweckmässigsten wird diese Reaction auf folgende Weise ausgeführt. Man trägt in die Mischung des Jodides oder Bromides mit  $\frac{1}{10}$  Vol. Essigsäure-aethylester allmählig flüssiges Natriumamalgam ein, unter häufigem Umschütteln, wobei die Reaction unter Erwärmung stattfindet. Wenn das Gemenge breiartig geworden, destillirt man ab, behandelt das Destillat aufs Neue mit Natriumamalgam und wiederholt diese Operation, bis alles Jodid zersetzt ist (beim Kochen mit Salpetersäure kein Jod mehr ausgeschieden wird). Das ölige Destillat wird dann zur Zersetzung des Essigsäureesters mit Kalilauge geschüttelt, das schwere ölige Quecksilberalkyl abgetrennt und, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid, destillirt (Ann. 130, 105 u. 109).

Sie bilden sich ebenfalls bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Quecksilberchlorid:

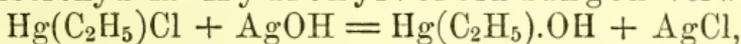


Die Dialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten, von schwachem eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich.

Bei der Einwirkung von Haloidsäuren wird eine Alkylgruppe abgetrennt und es entstehen Salze der Monoalkylverbindungen:

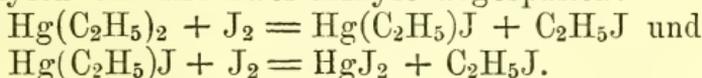


Die so entstandenen Haloidverbindungen werden durch feuchtes Silberoxyd in Hydroxylverbindungen verwandelt:



welche stark alkalisch reagiren und mit Säuren krystallinische Salze bilden.

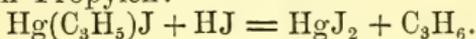
Durch Einwirkung der Halogene werden aus den Quecksilberalkylen ein und zwei Alkyle abgespalten:



Quecksilbermethyl  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , Mercurmethyl, eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, siedet bei  $95^\circ$  und hat das sp. Gew. 3,069. Durch Einwirkung von 1 Mol. Jod auf die alkoholische Lösung entsteht das Quecksilbermethyljodid  $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{J}$ , ein in Wasser unlöslicher Körper, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei  $143^\circ$  schmelzen. Mit Cyankalium erhitzt, wird es umgekehrt in  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  verwandelt. Wird das Jodid mit Silbernitrat behandelt, so bildet sich das Salz  $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{O}.\text{NO}_2$ .

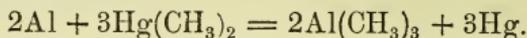
Quecksilberaethyl  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Mercuraethyl, siedet bei  $159^\circ$  und hat das sp. Gew. 2,44. Bei  $200^\circ$  zerfällt es in Hg und  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Erwärmt man seine alkoholische Lösung mit  $\text{HgCl}_2$ , so scheidet sich das Chlorid  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  in glänzenden Krystallen ab. Das Jodid  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$  wird durch directes Sonnenlicht in Hg und  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  gespalten. Mit feuchtem Silberoxyd bilden die Haloide Quecksilberaethylhydroxyd  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{OH}$ , eine dicke in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt. Mit Säuren bildet es krystallinische Salze.

Quecksilberallyljodid  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{J}$  entsteht beim Schütteln von Allyljodid mit Quecksilber. Es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die bei  $135^\circ$  schmelzen. Durch HJ-Säure entsteht aus ihm Propylen:



## Verbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylverbindungen des Aluminiums schliessen sich denen des Bors (S. 167) an; es scheinen aber nur solche mit drei Alkylen zu existiren. Sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile:

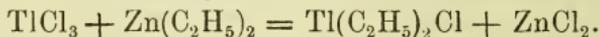


Aluminiumtrimethyl  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ist eine bei  $0^\circ$  erstarrende Flüssigkeit, die bei  $130^\circ$  siedet. Es raucht an der Luft, und entzündet sich leicht von selbst; durch Wasser wird es sehr heftig zersetzt unter Bildung von Aethan und Aluminiumhydrat. Seine Dampfdichte ist bei  $240^\circ$  zu 2,8 (oder 35,6,  $\text{H}=1$ ) gefunden worden, entsprechend der Molecularformel  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 = 72,3$ ; es scheint aber, dass bei niedrigeren Temperaturen auch Molecüle  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  existiren.

Aluminiumtriaethyl  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ist der Methylverbindung ganz ähnlich, erstarrt aber nicht in der Kälte. Es siedet bei  $194^\circ$ . Seine Dampfdichte ist bei  $230^\circ$  zu 4,5 (oder 64,  $\text{H}=1$ ) gefunden, nahe entsprechend der Molecularformel  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 114,3$ .

Die Verbindungen des dreiwertigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$  bekannt. Thalliumdiaethylchlorid  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid:

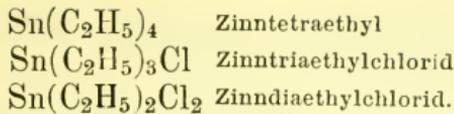


Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}.\text{NO}_2$ . Durch Umsetzung des Sulfates mit Baryumhydrat erhält man Thalliumdiaethylhydroxyd  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{OH}$ , das, in Wasser leicht löslich, in glänzenden Nadeln krystallisirt und stark alkalisch reagirt.

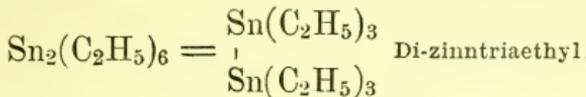
## Verbindungen des Zinns und Bleis.

Die Alkylverbindungen des Zinns und Blei sind denen des zu derselben Gruppe gehörenden Siliciums (S. 168) ganz analog constituirt; ihre Verschiedenheiten im Verhalten sind durch die mehr positive, metallische Natur des Zinns und Bleis bedingt (v. S. 170).

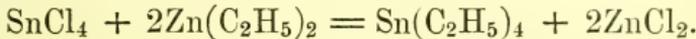
Ausser zu gesättigten Verbindungen mit 4 Alkylen, vermag das Zinn sich auch mit 3 und 2 Alkylen zu Gruppen zu vereinigen, die wie basische Radicale fungiren und mit negativen Gruppen salzartige Verbindungen bilden:



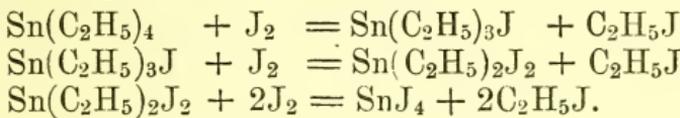
Das Zinndiaethyl  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  scheint im freien Zustande als ungesättigtes Molecül zu existiren (ähnlich dem Zinnchlorid  $\text{SnCl}_2$ ), während die Gruppe  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  sich im freien Zustande verdoppelt zu



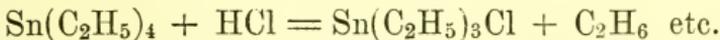
Zinntetraethyl  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Stanttetraethyl, wird am besten durch Destillation von Zinnchlorid mit Zinkaethyl erhalten:



Es ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $181^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,187 bei  $23^\circ$ . Seine Dampfdichte beträgt 8,02 oder 116 ( $\text{H} = 1$ ). Es ist in Wasser unlöslich und verändert sich nicht an der Luft. Bei der Einwirkung der Halogene werden die Alkyle successive abgetrennt:



Aehnlich wirkt auch Chlorwasserstoffsäure:



Zinntetramethyl  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  ist der Aethylverbindung ganz ähnlich, siedet bei  $78^\circ$  und hat das sp. Gew. 1,314 bei  $0^\circ$ :

Erhitzt man eine Legirung von Zinn und wenig Natrium (gegen  $2\%$ ) mit Aethyljodid, so entsteht ein Gemenge von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  und  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ , das durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Mit einer natriumreichen Legirung (gegen  $20\%$  Na) bilden sich dagegen  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ ; letzteres ist in Alkohol fast unlöslich, während ersteres leicht gelöst wird und durch Wasser wieder gefällt werden kann.

Zinntriaethyljodid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, von unangenehmem Geruch; es siedet bei  $231^\circ$  und hat das sp. Gew. 1,833 bei  $22^\circ$ . Das Chlorid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  wird aus den Zinntriaethylsalzen durch Salzsäure als schweres Oel gefällt, das bei  $0^\circ$  krystallinisch erstarrt. Es siedet bei  $208\text{--}210^\circ$  und hat das sp. Gew. 1,428. In Alkohol und Aether sind beide

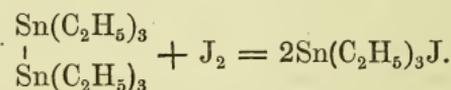
leicht löslich. Lässt man auf das Jodid oder Chlorid Silberoxyd oder Kalilauge einwirken, so entsteht

Zinntriaethylhydroxyd  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{OH}$ , welches in glänzenden Prismen krystallisirt, bei  $66^\circ$  schmilzt und bei  $272^\circ$  unzersetzt siedet. Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht über. In Wasser schwer löslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt eine stark alkalische Reaction, absorbirt Kohlensäure und bildet mit den Säuren krystallinische Salze, wie  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ . Bei andauerndem Erhitzen nahe der Siedetemperatur zerfällt das Hydroxyd in Wasser und Zinntriaethyloxyd  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ , eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasser sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

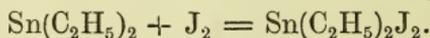
Das freie Zinntriaethyl  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ , Di-stanntriaethyl, entsteht, wie angegeben, beim Erhitzen von Zinnnatrium mit Aethyljodid; ferner wird es durch Erhitzen von Zinntriaethyljodid mit Natrium erhalten:



Es bildet eine in Alkohol unlösliche, in Aether aber leicht lösliche Flüssigkeit, von senfartigem Geruch, welche bei  $265\text{--}270^\circ$  unter geringer Zersetzung destillirt. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Zinntriaethyloxyd  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ , mit Jod entsteht Zinntriaethyljodid:



Zinndiaethyl  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet ein dickes Oel, das sich bei der Destillation zersetzt; seine Moleculargrösse ist daher nicht bestimmbar. Es verbindet sich leicht mit Sauerstoff und den Halogenen.



Beim Destilliren zerfällt es in Zinn und Zinntetraethyl:



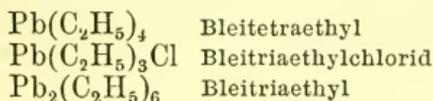
Zinndiaethylchlorid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  wird am besten durch Auflösen von Zinndiaethyloxyd in Salzsäure erhalten. Es bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Körper, der in Nadeln krystallisirt, bei  $60^\circ$  schmilzt und bei  $220^\circ$  siedet. Das Jodid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$  entsteht auch bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Zinnfeile im Sonnenlicht. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $44,5^\circ$  und siedet bei  $245^\circ$ .

Ammoniak und die Alkalien fallen aus der wässrigen Lösung der beiden Haloidverbindungen

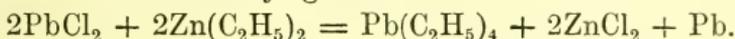
Zinndiaethyloxyd  $Zn(C_2H_5)_2O$  als ein weisses, unlösliches Pulver. Es löst sich in überschüssigen Alkalien und bildet mit Säuren krystallinische Salze, wie  $Sn(C_2H_5)_2 \begin{matrix} \diagup O.NO_2 \\ \diagdown O.NO_2 \end{matrix}$ .

### Bleiverbindungen.

Die Verbindungen des Bleis sind denen des Zinns sehr ähnlich, es existiren aber keine Derivate mit 2 Alkylen:



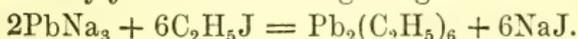
Bleitetraethyl  $Pb(C_2H_5)_4$ , Plumbaethyl, wird durch Erhitzen von Bleichlorid mit Zinkaethyl gewonnen:



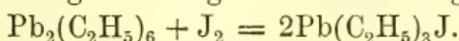
Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei Luftabschluss gegen  $200^\circ$  unter theilweiser Zersetzung destillirt. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit grünlich gelber Flamme. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht, unter Entwicklung von Aethan, Bleitriaethylchlorid  $Pb(C_2H_5)_3Cl$ , das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Jodid  $Pb(C_2H_5)_3J$  wird durch Einwirkung von Jod auf Bleitetraethyl erhalten und ist dem Chlorid sehr ähnlich.

Erhitzt man das Chlorid oder das Jodid mit Silberoxyd oder mit Kalihydrat, so destillirt Bleitriaethylhydroxyd  $Pb(C_2H_5)_3.OH$  über, eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren krystallinische Salze bildet. Das Sulfat  $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$  ist in Wasser schwer löslich.

Bletriaethyl  $Pb_2(C_2H_5)_6$ , Diplumbtriaethyl, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf die Legirung von Blei und Natrium:



Es ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,471 bei  $10^\circ$ , die bei der Destillation sich theilweise zersetzt. Mit den Halogenen reagirt es sehr energisch:

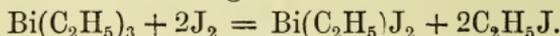


Die Methylverbindungen des Bleis sind den Aethylverbindungen ganz ähnlich.

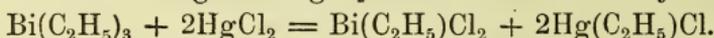
### Verbindungen des Wismuths.

Die Verbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; der metallischen Natur des Wismuths wegen existiren aber keine dem Stibonium (S. 166) oder Arsonium entsprechende Verbindungen.

Wismuth-triaethyl  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Legirung von Wismuth mit Kalium (erhalten durch Glühen von Wismuth mit Weinstein). Es ist eine bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,82. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Aether. An der Luft raucht es und entzündet sich von selbst. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon unter  $100^\circ$ . Mit den Halogenen reagirt es sehr energisch nach der Gleichung:



Wismuth-aethylchlorid  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  wird am zweckmässigsten durch Einwirkung von  $\text{HgCl}_2$  auf Wismuth-triaethyl erhalten:

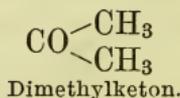
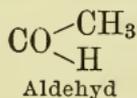


Erwärmt man es mit KJ, so bildet sich das Jodid  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ , das in gelben Blättchen krystallisirt.

Aus der alkoholischen Lösung des Jodides wird durch Alkalien Wismuthaethyloxyd  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  gefällt, ein amorphes gelbes Pulver, das sich an der Luft leicht entzündet. Fügt man zu dem Jodide Silbernitrat, so entsteht Wismuthaethylnitrat  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{O} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ , ein aus Alkohol krystallisirender Körper, der beim Erwärmen verpufft und durch Wasser unter Bildung von Wismuthdinitrat  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  zersetzt wird.

## Aldehyde und Ketone.

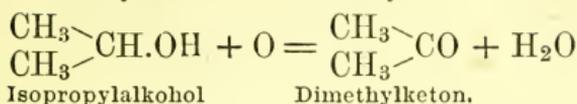
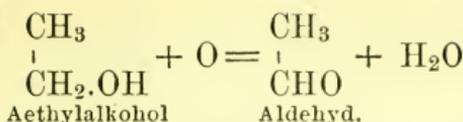
Die Aldehyde und Ketone enthalten die Carbonyl genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:



Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesamtcharakter einen Ausdruck:

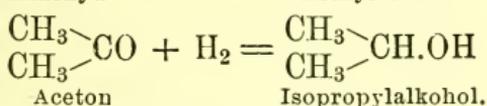
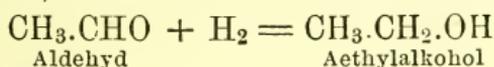
Die den Aldehyden und Ketonen gemeinsamen allgemeinen Bildungsmethoden sind folgende:

1) Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (vergl. S. 106):

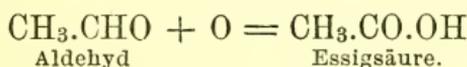


Diese Oxydation wird durch Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Platinschwamm oder durch Ozon bewirkt. Leichter erfolgt sie beim Erwärmen der Alkohole mit Kaliumdichromat (oder  $\text{MnO}_2$ ) und verdünnter Schwefelsäure; zur Vermeidung einer weiter gehenden Oxydation empfiehlt es sich zuweilen wässrige Chromsäurelösung anzuwenden (Ber. 5, 699).

Umgekehrt gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über;

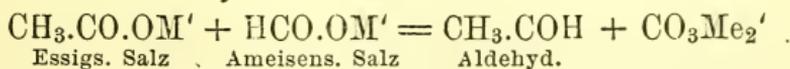


Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können:

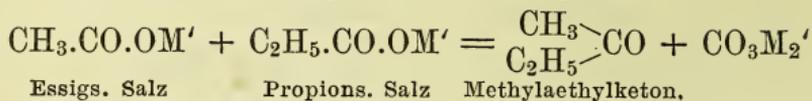
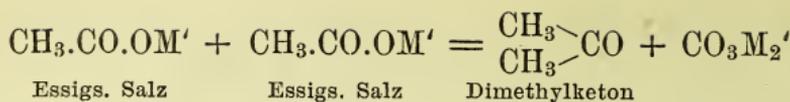


Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von  $2\text{H}$ , daher auch ihr Name (von *Alkohol dehydrogenatus*), z. B. Aethylaldehyd, Propylaldehyd etc. Ihren nahen Beziehungen wegen zu den Säuren, werden ihre Benennungen auch von den letzteren abgeleitet, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd.

2) Trockene Destillation eines Gemenges der Salze (am besten der Calcium- oder Baryumsalze) zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde:



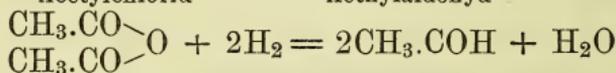
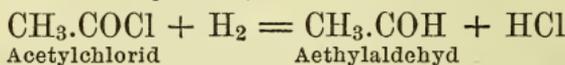
In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache, mit zwei gleichen Alkylen, oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:



Sowohl die Aldehyde als die Ketone besitzen die Fähigkeit, mit den primären Sulfiten der Alkalien krystallinische Verbindungen zu bilden (siehe weiter).

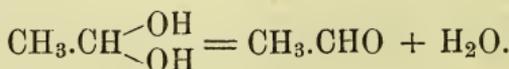
### Aldehyde.

Die Aldehyde, wie Aethylaldehyd  $\text{CH}_3.\text{CHO}$ , sind Körper welche die Atomgruppe  $\text{-COH}$  enthalten, die leicht durch Oxydation der primären Alkoholgruppe  $\text{-CH}_2.\text{OH}$  gebildet wird (s. oben). Andererseits können die Aldehyde, ihrer Bildung aus den Fettsäuren entsprechend, auch als Wasserstoffverbindungen der *Säureradicale* betrachtet werden, und findet hieraus eine weitere Bildungsweise der Aldehyde Erklärung, welche in der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride der Säureradicale oder ihre Oxyde (die Säureanhydride) besteht:



Essigsäure-anhydrid                      Aethylaldehyd.

Sodann können die Aldehyde auch als Oxyde von zweiwerthigen Radicalen (wie  $\text{CH}_3.\text{CH=}$ , Aethyliden) oder als Anhydride der von denselben derivirenden, meist sehr unbeständigen Dihydroxyverbindungen aufgefasst werden; fast überall wo die Bildung der letzteren, der Analogie mit den Glycolen nach, zu erwarten wäre, treten unter Abspaltung von Wasser Aldehyde auf:

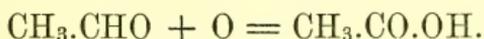


Es erklärt sich hieraus die Bildung, z. B. von Aethylaldehyd (Aethylidenoxyd) aus Aethylidenchlorid  $\text{CH}_3.\text{CHCl}_2$  beim Erhitzen mit Wasser (leichter bei Gegenwart von Bleioxyd); ferner aus

den aether- und esterartigen Verbindungen wie Aethylidendiace-  
 tylester  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  beim Verseifen mittelst Alkalien oder  
 Schwefelsäure. In ähnlicher Weise entstehen beim Erhitzen mit  
 Säuren, unter Abspaltung von Ameisensäure (oder von CO und  
 $\text{H}_2\text{O}$ ) aus der Glycolsäure  $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  Methylenoxyd  $\text{CH}_2\text{O}$  (Me-  
 thylaldehyd), aus der Milchsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  Aethylaldehyd  
 $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  etc.

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden, entstehen die  
 Aldehyde, als Uebergangsglieder zu den Säuren, häufig aus  
 complicirteren Substanzen, wie den Eiweissstoffen, bei der  
 Oxydation mittelst Manganhyperoxyd und verdünnter Schwef-  
 felsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche  
 Gradation wie die Alkohole. Die niedern Glieder sind  
 flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von eigenthüm-  
 lichem Geruch, die höhern dagegen fest, in Wasser unlöslich  
 und nicht mehr unzersetzt destillirbar; im Allgemeinen sind  
 sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alko-  
 hole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale  
 Körper, die sich jedoch leicht an der Luft zu Säuren oxy-  
 diren:

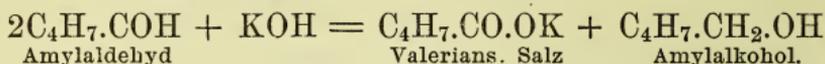


Sehr charakteristisch für die Aldehyde ist ihre leichte  
 Oxydirbarkeit durch Oxyde und Salze der Edelmetalle, wo-  
 bei letztere im freiem Zustande abgeschieden werden. Fügt  
 man zu einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung  
 eine wässrige Aldehydlösung, so scheidet sich das Silber  
 an den Gefässwandungen als glänzender Metallspiegel ab.

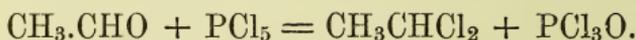
Noch empfindlicher ist die Reaction bei Gegenwart von etwas  
 Aetzkali; sie ist aber nicht der Aldehydgruppe allein eigen, son-  
 dern kommt auch einigen andern Atomgruppierungen zu (vgl. Ace-  
 tonalkohol und Glycidalkohol). Aehnlich werden auch alkalische  
 Kupferlösungen durch viele Fettaldehyde reducirt (Ber. 14, 675 u.  
 1950). Eine andere sehr empfindliche und wie es scheint stets  
 der Aldehydgruppe eigene Reaction besteht in der intensiv violett-  
 rothen Färbung, welche in Rosanilinsalzlösungen, die durch schwe-  
 flige Säure entfärbt sind, erzeugt wird; Chloralhydrat und die  
 Glycosen zeigen diese Reaction nicht (Ber. 14, 1848). Leitet man  
 durch die heisse Lösung eines Aldehydes (wie Paraldehyd) in alko-

holischem Kali Sauerstoff oder Luft, so findet häufig ein intensives Leuchten statt. In gleicher Weise reagiren viele Aldehyd-derivate, wie auch Traubenzucker (Ber. 10, 321).

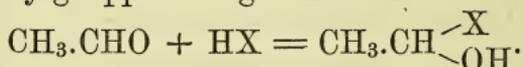
Durch Alkalien werden die meisten Aldehyde verharzt; einige werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole verwandelt:



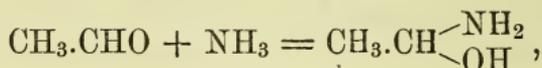
Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  wird der Aldehydsauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt:



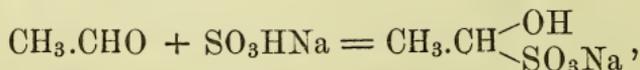
Obgleich eigentlich gesättigte Verbindungen, besitzen die Aldehyde in hohem Grade die Fähigkeit direct zwei Affinitäten zu binden, wobei der zweiwerthig gebundene Sauerstoff in die Hydroxylgruppe übergeführt wird:



So bilden sie mit 2H die Alkohole. Mit Ammoniak vereinigen sie sich direct zu krystallinischen Verbindungen:

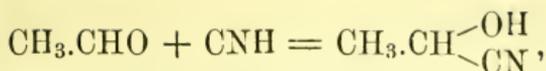


welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether, und werden daher aus der aetherischen Lösung der Aldehyde durch  $\text{NH}_3$ -Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder umgekehrt in ihre Componenten gespalten. Aehnlich verbinden sich die Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien, zu krystallinischen Verbindungen:



welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung wurden aus ihnen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung und Reinigung der Aldehyde von andern Körpern.

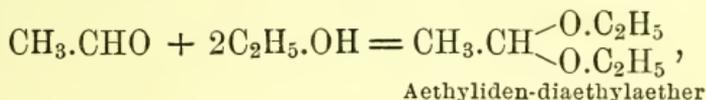
Mit Cyanwasserstoff verbinden sich die Aldehyde zu *Oxycyaniden* oder Cyanhydrinen:



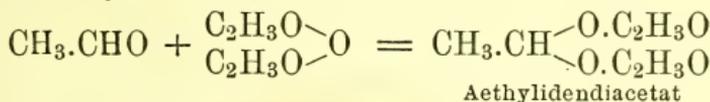
aus welchen Oxysäuren gewonnen werden können.

Man stellt diese häufig krystallinischen Cyanide durch längeres Erwärmen der Aldehyde mit conc. CNH-Lösung dar, oder indem man zu dem Gemenge der Aldehyde mit gepulvertem Cyankalium Salzsäure zufügt (Ber. 14, 235 u. 1965). Beim Destilliren zerfallen dieselben gewöhnlich in ihre Componenten, ebenso wird durch Alkalien CNH abgespaltet; durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure aber werden sie in Oxysäuren übergeführt.

Als Oxyde der Radicale  $\text{R}.\text{CH}=\text{}$  (s. S. 182) vermögen die Aldehyde durch directe Additionen auch Aether- und Esterderivate derselben zu bilden. So vereinigen sie sich mit Alkoholen bei  $100^\circ$  zu den sogenannten *Acetalen*:



mit Säureanhydriden bilden sie Ester:



Wir werden diese Verbindungen bei den Derivaten der zweiwerthigen Radicale abhandeln.

Auf einer ähnlichen partiellen Lostrennung der Sauerstoffatome und einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{}$  mittelst der Sauerstoffatome beruht auch die *Polymerisation* der Aldehyde, welche besonders leicht bei den niederen Gliedern eintritt. So entsteht aus Methylaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  Trioxymethylen  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , aus Aethylaldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  Paraldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$  und Metaldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  (s. S. 188).

Dass in diesen Polymeren nicht die Kohlenstoffatome direct verkettet sind, ergibt sich aus ihrem leichten Zerfallen beim Erhitzen in die einfachen Molecüle; ferner wird das auch durch ihr Lichtbrechungsvermögen (vgl. S. 45) erwiesen (Ann. 203, 44).

Schliesslich vermögen die Aldehyde sich leicht zu *condensiren*, indem zwei Molecüle, mit oder ohne Austritt von Wasser, sich durch zwei Kohlenstoffatome verketteten (Aldehyd- und Aldolcondensation, s. S. 188).

1. Aldehyde der Grenzreihe  $C_nH_{2n}O$ .

1) **Methylaldehyd**  $CH_2O$ , auch **Formaldehyd** oder **Oxymethylen** genannt, ist nur in wässriger Lösung und in Dampf-Form bekannt. Er entsteht durch Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen Dämpfe mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale leitet; ferner beim Destilliren von ameisensaurem Kalk. Die wässrige Lösung, welche noch Methylalkohol enthält, besitzt einen stechenden Geruch und reducirt amoniakalische Silberlösungen. Beim Erwärmen entweicht Methylaldehyd, während ein Theil desselben sich zu festem Paramethylaldehyd polymerisirt.

Paramethylaldehyd  $(CH_2O)_3$ , **Trioxymethylen** entsteht auch direct durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silberoxalat auf Methylenjodid, ferner beim Erhitzen von Methyleniacetylerster  $CH_2(O.C_2H_3O)_2$  mit Wasser auf  $100^\circ$ . Man gewinnt es am besten durch Destillation von Glycolsäure oder diglycolsäurem Kalk mit wenig conc. Schwefelsäure (Ann. 138, 43). Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und beim Erhitzen stechend riecht; schmilzt bei  $152^\circ$  und sublimirt schon unter  $100^\circ$ . Die Dämpfe entsprechen ihrer Dichte nach der Formel  $CH_2O$ ; beim Abkühlen condensiren sie sich wieder zu festem Trioxymethylen. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  wird Trioxymethylen in Oxymethylen  $CH_2O$  verwandelt.

Leitet man in die wässrige Lösung von  $CH_2O$ , oder über  $(CH_2O)_3$  Schwefelwasserstoff, so entsteht Methylthioaldehyd oder Trithiomethylen  $(CH_2S)_3$ . Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Schwefelkohlenstoff, und beim Erwärmen von  $CH_2J_2$  mit alkoholischem Schwefelkalium. Das Trithiomethylen ist ein lauchartig riechender Körper, der in Wasser unlöslich, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei  $216^\circ$  schmelzen und leicht sublimiren. Die Dampfdichte entspricht der Formel  $C_3H_6S_3$ , woraus man schliesst, dass auch dem festen Paramethaldehyd die verdreifachte Formel  $C_3H_6O_3$  zukommt. Bei Erhitzen mit Silbersulfat auf  $170^\circ$  wird das Trithiomethylen in Trioxymethylen umgewandelt.

2) **Aethylaldehyd**  $C_2H_4O = CH_3.CHO$ . **Acetaldehyd** nach den oben erwähnten allgemeinen Methoden entstehend, wird gewöhnlich durch Oxydation von Aethylalkohol mittelst Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Der im Handel vorkommende und namentlich zur Darstellung von Anilinfarben angewandte Aldehyd wird aus dem

Vorlauf bei der Spiritusrectification (S. 112) gewonnen und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren über Holzkohle. Theoretisch interessant ist die Bildung von Aldehyd aus Vinylschwefelsäure  $\text{SO}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$  beim Kochen mit Wasser (verg. S 122).

Zur Darstellung von Aethylaldehyd übergießt man in einem Kolben 3 Th. Kaliumbichromat (in kleinen Stücken) mit 12 Th. Wasser, fügt allmählich unter Kühlung ein Gemenge von 4 Th. conc. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol (90 %) hinzu und erwärmt das Gemenge langsam im Wasserbade; die entweichenden Dämpfe werden in einer Vorlage condensirt. Das erhaltene Destillat, ein Gemenge von Alkohol, Aldehyd und Acetal, wird dann auf  $50^\circ$  erwärmt, die entweichenden Aldehyddämpfe in Aether geleitet und die Lösung dann mit trockenem  $\text{NH}_3$  gesättigt, wodurch Aldehydammoniak  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O.NH}_3$  krystallinisch ausgeschieden wird. Aus letzterem erhält man reinen Aldehyd durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure; zur Entwässerung leitet man die Aldehyddämpfe über erwärmtes Chlorcalcium.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei  $20,8^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,8009 bei  $0^\circ$ . Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol. An der Luft oxydirt er sich langsam zu Essigsäure. Aus der ammoniakalischen Silberlösung scheidet er sogleich metallisches Silber aus, das sich als Metallspiegel absetzt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Aethylalkohol übergeführt.  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PBr}_5$  bilden  $\text{CH}_3.\text{CHCl}_2$  resp.  $\text{CH}_3.\text{CHBr}_2$  (S. 83).

Leitet man durch die aetherische Lösung von Aldehyd trockenes Ammoniak, so scheidet sich Aldehydammoniak  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O.NH}_3$  aus (v. S. 184); es ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, und krystallisirt in grossen glänzenden Rhomboëdern, die bei  $70-80^\circ$  schmelzen und in der Barometerleere unzersetzt in Dampf übergehen. Beim Schütteln von Aldehyd mit wässerigen Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie  $\text{CH}_3.\text{CHO.HSO}_3\text{K}$  (v. S. 184), welche beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen.

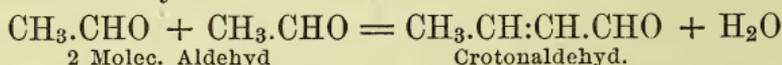
Mit wasserfreier Blausäure verbindet sich Aldehyd zu Cyanwasserstoffaldehyd  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$  (v. S. 185), einer in Wasser und Alkohol leicht löslichen Flüssigkeit, die gegen  $183^\circ$  unter geringer Zersetzung siedet. Durch

Alkalien wird es in seinen Componenten gespalten, während bei der Einwirkung von conc. Salzsäure Milchsäure gebildet wird.

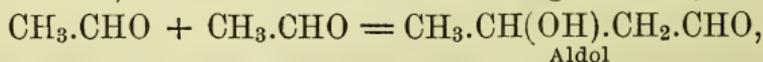
*Polymere Aldehyde.* Durch geringe Mengen von Säuren (HCl, SO<sub>2</sub>) oder Salzen (namentlich ZnCl<sub>2</sub>) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in Paraldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub> (v. S. 185); besonders schnell erfolgt die Umwandlung (unter Erwärmung und Contraction), wenn man zu Aldehyd einen Tropfen-Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose bei 124° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,9943 bei 20°. Er löst sich in etwa 12 Volum Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über.

Metlaldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter 0°. Er ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne vorher zu schmelzen, bei 112—115° unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umwandlung eine vollständige. Auch durch viele Reagentien wird er in gew. Aldehyd, resp. dessen Derivate umgewandelt; es spricht dies dafür, dass in ihm, wie auch in dem Paraldehyd, die Aldehydmolecüle durch Sauerstoff miteinander verkettet sind (s. S. 185).

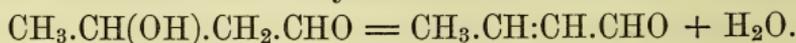
*Condensationsproducte.* Erhitzt man Aethylaldehyd mit etwas Zinkchlorid, so geht er unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd über:



Lässt man Aldehyd längere Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen, so entsteht zunächst das sog. Aldol (s. dieses):



welches beim Erhitzen mit Zinkchlorid Wasser abspaltet und ebenfalls Crotonaldehyd bildet:



In gleicher Weise entsteht aus Aldehyd beim Einleiten von Chlor in der Kälte Chlorcrotonaldehyd C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ClO und Trichlorbutylaldehyd C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O (s. S. 191).

Eine derartige Vereinigung von zwei oder mehreren Mo-

lecülen durch Bindung zweier Kohlenstoffatome, mit oder ohne Austritt von Wasser, zu complicirten Kohlenstoffketten bezeichnet man gewöhnlich als *Condensation* und unterscheidet die Aldolcondensation von der unter Wasseraustritt erfolgenden eigentlichen Aldehydcondensation.

Auf einer gleichen Atomverkettung beruht auch die Bildung von Butylenglycol  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Aethylaldehyd. Ferner erleiden die Aldehyde eine bemerkenswerthe Condensation durch Einwirkung von Ammoniak (beim Erhitzen der Aldehydammoniak), welche zur Bildung von stickstoffhaltigen Basen und namentlich der wichtigen Pyridinbasen führt. Zu ganz ähnlichen Condensationen wie die Aldehyde sind auch die Ketone befähigt (s. S. 200).

*Substituirte Aldehyde.* Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd oder Aethylalkohol, indem letzterer zugleich zu Aldehyd oxydirt wird; indessen kann nur das Endprodukt der Chlorirung, der Trichloraldehyd, auf diese Weise in reinem Zustande gewonnen werden.

Monochloraldehyd  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO}$  wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochloracetal  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und auf Dichloräther (S. 128) erhalten, ist aber nur in wässriger Lösung bekannt. An der Luft und durch Silberoxyd wird er zu Chlor-essigsäure oxydirt. Mit  $\text{CNH}$  und Salzsäure bildet er  $\beta$ -Chlormilchsäure (Ann. 206, 344).

Dichloraldehyd  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHO}$  entsteht bei der Destillation von Dichloracetal  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit conc. Schwefelsäure und bildet eine bei  $88-90^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren in ein festes Polymeres verwandelt. Das dem Chloralhydrat entsprechende Hydrat  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  schmilzt bei  $43^\circ$ . Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet Dichloraldehyd Dichloressigsäure; mit  $\text{CNH}$  und Salzsäure entsteht Dichlormilchsäure.

Trichloraldehyd  $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$ , Chloral, wird am besten durch Einleiten von Chlor in Alkohol und Destilliren des krystallinischen Produktes mit Schwefelsäure erhalten. Eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei  $97^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,541 bei  $0^\circ$ . Mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CNH}$ , sauren schwefligsauren Alkalien etc. bildet Chloral ganz ähnliche Verbindungen wie gew. Aldehyd und reducirt ebenfalls ammoniakalische Silberlösung. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres

über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet es Trichloressigsäure. Mit wässerigen Alkalien erwärmt, zerfällt es in Chloroform und Ameisensaures Salz:



Mit wenig Wasser verbindet sich das Chloral sogleich zu Chloralhydrat  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}.\text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , das grosse monokline Krystalle bildet, die bei  $57^\circ$  schmelzen und bei  $96\text{--}98^\circ$  destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen kratzenden Geschmack, und wirkt bei innerem Gebrauch schlafferregend. Beim Mengen mit conc. Schwefelsäure wird das Hydrat wieder in Wasser und Chloral zersetzt.

Mit Alkohol verbindet sich Chloral zu Chloral-alkoholat  $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , einem krystallinischen Körper, der bei  $56^\circ$  schmilzt und bei  $114\text{--}115^\circ$  siedet. Mit Acetylchlorid entsteht aus dem Alkoholat der Acetylcylinderester  $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$ , der bei  $198^\circ$  siedet. Conc. Schwefelsäure regenerirt aus dem Alkoholat Chloral.

Mit Essigsäureanhydrid bildet Chloral das Diacetat  $\text{CCl}_3.\text{CH} (\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , welches bei  $221^\circ$  siedet. Mit  $\text{NH}_3$  verbindet es sich zu Chloralammoniak  $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , das bei  $63^\circ$  schmilzt. Mit wässriger Blausäure bildet es Chloral-cyanhydrat  $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ , ein krystallinischer Körper, der bei  $61\text{--}62^\circ$  schmilzt und mit Salzsäure Trichlormilchsäure bildet.

Dibromaldehyd  $\text{CHBr}_2.\text{CHO}$ , durch Bromiren von Aldehyd oder Paraldehyd erhalten, ist eine bei  $142^\circ$  siedende Flüssigkeit. Bei langem Stehen verwandelt er sich in eine feste, polymere Modification. Mit Wasser bildet Dibromaldehyd ein krystallinisches Hydrat. Mit  $\text{CNH}$  verbindet er sich zu  $\text{CHBr}_2.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , aus welchem Dibrommilchsäure erhalten wird.

Tribromaldehyd  $\text{CBr}_3.\text{CHO}$ , Bromal, ist dem Chloral ganz ähnlich. Es siedet bei  $172\text{--}173^\circ$ , bildet mit Wasser ein festes Hydrat, das bei  $53^\circ$  schmilzt. Das Alkoholat schmilzt bei  $44^\circ$  und zerfällt bei  $100^\circ$ . Beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt sich das Bromal in Bromoform und Ameisensaures Salz. Mit  $\text{CNH}$

bildet es das Cyanid  $\text{CBr}_3\text{.CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$ , aus welchem durch Salzsäure Tribrommilchsäure entsteht.

Schwefelverbindungen. Leitet man durch wässrige Aldehydlösung Schwefelwasserstoff, so entsteht ein widrig riechendes Oel, eine Verbindung von Thioaldehyd mit Aldehyd, aus welcher zwei isomere Trithioaldehyde  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3$  erhalten worden sind (Ber. II, 2205).

Leitet man  $\text{H}_2\text{S}$  durch die wässrige Lösung von Aldehydammoniak, so scheidet sich Thialdin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2$  aus, welches grosse farblose Krystalle bildet und bei  $43^\circ$  schmilzt. Es reagirt neutral, vereinigt sich aber mit Säuren zu Salzen.

3) Propylaldehyd  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CHO}$ , aus normalem Propylalkohol, oder durch Destillation von propionsaurem und ameisensaurem Kalk, ist dem Aethylaldehyd ganz ähnlich, siedet bei  $49^\circ$  und hat das sp. Gew. 0,8066 bei  $20^\circ$ . Er löst sich in 5 Vol. Wasser von  $20^\circ$ . Mit  $\text{PCl}_5$  bildet er  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CHCl}_2$ .

$\beta$ -Chlorpropylaldehyd  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{.CHO}$ , durch Addition von  $\text{HCl}$  zu Acrolein entstehend, schmilzt bei  $35^\circ$  und zerfällt beim Destilliren wieder in Acrolein und  $\text{HCl}$ . Mit Salpetersäure oxydirt bildet er  $\beta$ -Chlorpropionsäure.

4) Butylaldehyde  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{.CHO}$ . Den zwei primären Butylalkoholen entsprechend existiren zwei isomere Butylaldehyde.

1) Normaler Butylaldehyd  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CHO}$ , aus normalem Butylalkohol und aus normaler Buttersäure entstehend, bildet eine gegen  $75^\circ$  siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8170 bei  $20^\circ$ . Löst sich in 27 Th. Wasser und oxydirt sich leicht zu Buttersäure. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er eine dem Coniin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$  ähnliche, Paraconiin genannte Base  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ .

$\beta$ -Chlorbutylaldehyd  $\text{CH}_3\text{.CHCl.CH}_2\text{.CHO}$  entsteht aus Crotonaldehyd  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CHO}$  durch Addition von  $\text{HCl}$  und bildet bei  $96^\circ$  schmelzende Nadeln. Durch Salpetersäure wird er zu  $\beta$ -Chlorbuttersäure oxydirt.

Trichlorbutylaldehyd  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{.COH}$ , Butylchloral, früher für Crotonchloral gehalten, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd oder Paraldehyd, indem wahrscheinlich zuerst Chlorcrotonaldehyd  $\text{CH}_2\text{Cl.CH:CH.COH}$  (vergl. S. 188) entsteht, welches sich weiter mit  $\text{Cl}_2$  vereinigt. Das Butylchloral

bildet gleich dem gew. Chloral eine schwere ölige Flüssigkeit, die bei  $163-165^{\circ}$  siedet und sich mit Wasser zu dem Hydrate  $C_4H_5Cl_3O + H_2O$  verbindet; letzteres krystallisirt in Blättchen, die bei  $78^{\circ}$  schmelzen. Durch Alkalien wird das Butylchloral in Ameisensäure, KCl und ein Dichlorpropylen  $C_3H_4Cl_2$  zerlegt. Mit Salpetersäure oxydirt giebt Butylchloral Trichlorbuttersäure.

2) Isobutylaldehyd  $(CH_3)_2CH.CHO$ , aus Gährungsbutylalkohol und aus isobuttersaurem Calcium, hat das sp. Gew. 0,7938 bei  $20^{\circ}$  und siedet bei  $61^{\circ}$ . Er löst sich in 9 Vol. Wasser von  $20^{\circ}$ . Durch wenig conc. Schwefelsäure verwandelt er sich in Parisobutylaldehyd  $(C_4H_8O)_3$ , der in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei  $60^{\circ}$  schmilzt und bei  $194^{\circ}$  siedet.

5) Amylaldehyde  $C_5H_{10}O = C_4H_9.CHO$ , Valeraldehyde. Von den vier möglichen Isomeren sind zwei bekannt:

Normalamylaldehyd  $CH_3.(CH_2)_3.CHO$ , aus normaler Valeriansäure, siedet bei  $102^{\circ}$ . Isoamylaldehyd  $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$ , aus Gährungsamylalkohol und Isovaleriansäure, ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, die bei  $92^{\circ}$  siedet und sich leicht polymerisirt. Durch Oxydation bildet er Isovaleriansäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf  $150^{\circ}$  entstehen zwei basische Körper, Valeridin  $C_{10}H_{19}N$  und Valeritrin  $C_{15}H_{27}N$ , das gegen  $250^{\circ}$  siedet.

Hexylaldehyde  $C_6H_{12}O_4$ . Normalcapronaldehyd  $CH_3(CH_2)_4.CHO$ , aus Capronsäure, siedet bei  $128^{\circ}$ . Oenanthaldehyd  $C_7H_{14}O$ , Oenanthol, entsteht neben Undecylensäure bei der Destillation von Ricinusöl, am besten im luftverdünnten Raum. Eine durchdringend riechende Flüssigkeit, die bei  $155^{\circ}$  siedet. Die höhern Aldehyde werden durch Destillation der Calciumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Calciumformat im luftverdünnten Raum erhalten (Ber. 13, 1414). Sie sieden unersetzt nur im verdünnten Raum.

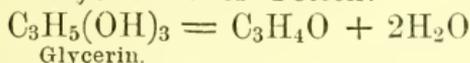
Laurinaldehyd  $C_{12}H_{24}O$ , aus Laurinsäure, krystallisirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei  $44,5^{\circ}$ . Myristinaldehyd  $C_{14}H_{28}O$ , aus Myristinsäure, schmilzt bei  $52,5^{\circ}$ . Palmitinaldehyd (Cetylaldehyd)  $C_{16}H_{32}O$ , aus Palmitinsäure, schmilzt bei  $58,5^{\circ}$ . Stearinaldehyd  $C_{18}H_{36}O$ , aus Stearinsäure, bildet bläulich schimmernde Blättchen und schmilzt bei  $63,5^{\circ}$ .

## 2. Ungesättigte Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ .

Sie stehen in ganz derselben Beziehung zu den Alkoholen der Allylreihe  $C_nH_{2n}O$ , wie die eben betrachteten Aldehyde zu den Grenzalkoholen  $C_nH_{2n+2}O$ . Als ungesättigte Verbindungen vermögen sie direct zwei Affinitäten zu binden.

Das niedrigste Glied dieser Reihe ist

**Allylaldehyd**  $C_3H_4O = CH_2:CH.CHO$  oder **Acrolein**. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin oder Fetten:



Man destillirt 1 Th. Glycerin mit 2 Th. saurem schwefelsaurem Kalium. Das Destillat wird nochmals über Bleioxyd destillirt (Ann. Suppl. 3, 180).

Das Acrolein ist eine farblose, bewegliche, bei  $52^\circ$  siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8410 bei  $20^\circ$ , die sehr stark riecht und die Schleimhäute angreift; der Geruch von angebranntem Fett rührt von Acrolein her. Löst sich in 2—3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Allylalkohol.

Durch Einwirkung von  $PCl_5$  entsteht aus Acrolein das Dichlorpylen  $CH_2:CH.CHCl_2$ , eine bei  $84^\circ$  siedende Flüssigkeit. Mit  $HCl$  verbindet es sich zu  $\beta$ -Chlorpropylaldehyd (S. 191). Mit Brom vereinigt es sich zu dem Dibromide  $CH_2Br.CHBr.CHO$ , welches mit Salpetersäure oxydirt  $\beta$ -Dibrompropionsäure bildet.

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acrolein in eine amorphe weisse Masse (Disacryl). Erwärmt man die Verbindung von Acrolein mit  $HCl$  (s. oben), mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metacrolein, dessen Dampfdichte im Vacuum der Formel  $(C_3H_4O)_3$  entspricht. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei  $45-46^\circ$  und wird bei  $160^\circ$  dissociirt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein entsteht sog. Acroleinammoniak  $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$ :



Eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren giebt es Picolin  $C_6H_7N$  (Methylpyridin  $C_5H_4N.CH_3$ ).

**Crotonaldehyd**  $C_4H_6O = CH_3.CH:CH.CHO$  entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (s. S. 188) beim Erhitzen desselben mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid, oder mit Natriumacetatlösung auf  $100^\circ$  (Ber. 14, 514 u. 516):



In ähnlicher Weise entsteht er aus Bromäthylen  $\text{CH}_2\text{:CHBr}$  beim Kochen der Lösung in Schwefelsäure mit Wasser (v. S. 122). Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,033 bei  $0^\circ$ , die bei  $104\text{--}105^\circ$  siedet. An der Luft oxydirt er sich zu Crotonsäure und reducirt Silberoxyd. Mit  $\text{HCl}$  verbindet er sich zu Chlorbutylaldehyd (S. 191). Durch Eisen und Essigsäure entstehen Crotonalkohol, Butylaldehyd und Butylalkohol.

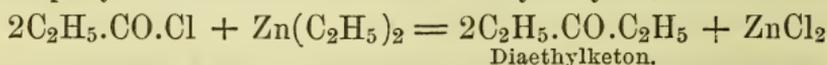
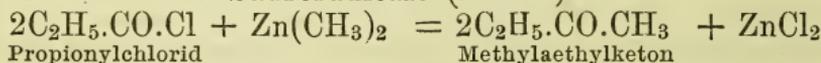
Chlorcrotonaldehyd  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CHO}$ , als Nebenprodukt bei der Darstellung des Butylchlorals entstehend (s. S. 191), ist ein stechend riechendes Oel, das bei  $147^\circ$  siedet. Er verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf  $120^\circ$ , so bildet sich Crotonal-ammoniak  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$  (Oxytetraldin), welches zum Crotonaldehyd in derselben Beziehung steht, wie Acroleinammoniak zum Acrolein. Eine braune amorphe Masse, welche mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und in Collidin  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} = \text{Trimethylpyridin } \text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ .

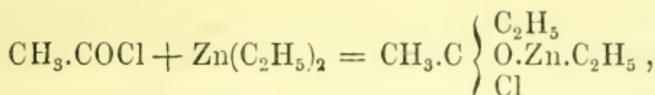
## Ketone.

Die Ketone, welche durch die an zwei Alkyle gebundene Gruppe  $\text{CO}$  charakterisirt sind, zeigen mit den Aldehyden manche Analogien, denen ähnliche Bildungsweisen entsprechen (v. S. 180); ausserdem werden sie noch nach folgenden speciellen Methoden gebildet.

1) Durch Einwirkung der Zinkalkyle (1 Molecül) auf die Chloride der Säureradicale (2 Mol.):



Man fügt zu dem mit Eis gekühlten Zinkalkyl (1 Mol.) anfangs tropfenweise, dann rasch 2 Mol. des Säurechlorides und zersetzt das Produkt sogleich mit einer grössern Menge Wasser. Die Reaction verläuft in ähnlicher Weise wie die Bildung der tertiären Alkohole (S. 107). Es entsteht zunächst dasselbe Zwischenprodukt:

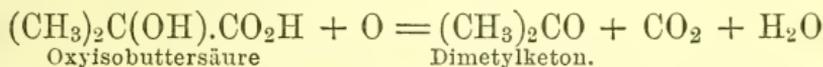


welches mit einem zweiten Molecül des Säurechlorides das Keton bildet:



In manchen Fällen, namentlich bei der Bereitung der Pinacoline, ist es jedoch vortheilhafter die doppelte Menge des Zinkalkyles (1 Mol. auf 1 Mol. Säurechlorid) anzuwenden, welches nur als Verdünnungsmittel dient (Ann, 188. 144); hierbei bildet das Zwischenprodukt mit Wasser das Keton, unter gleichzeitiger Entwicklung von Aethanen. Die wässerige Lösung wird destillirt und aus dem Destillat das Keton durch Soda abgeschieden.

2) Durch Oxydation der Säuren der Milchsäurereihe mit secundären Kohlenwasserstoffradicalen mittelst Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure:

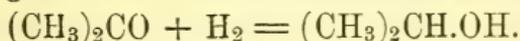


3) Durch Einwirkung der Alkalien auf die Acetessigsäureester (siehe diese).

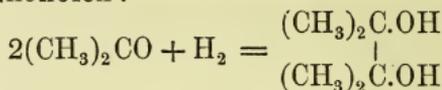
Ferner bilden sich die Ketone bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen.

Die Ketone sind meist flüchtige, in Wasser unlösliche aetherisch riechende Flüssigkeiten. Sie vermögen nicht ammoniakalische Silberlösung zu reduciren. Mit den primären Alkalisulfiten bilden sie, ähnlich den Aldehyden, krystallinische Verbindungen; es scheint aber, dass von den höheren Ketonen nur diejenigen hierzu befähigt sind, in denen die Gruppe CO mit einer Methylgruppe verbunden ist. Durch Kochen mit kohlen sauren Alkalien wird aus diesen Verbindungen wieder das Keton abgeschieden (S. 184). Es dienen daher diese Reactionen zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

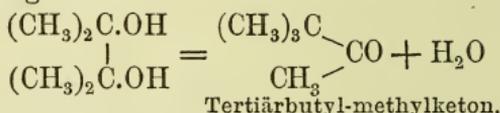
Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) gehen die Ketone in secundäre Alkohole über:



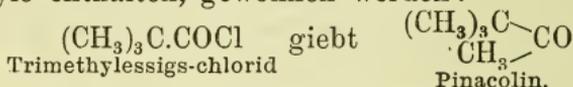
Zugleich findet hierbei, ähnlich wie bei den Aldehyden (S. 189), eine Condensation der Ketonmolecüle statt, unter Bildung von zweiwerthigen Alkoholen:



welche Pinakone genannt werden. Dieselben erleiden beim Erwärmen mit Säuren eine eigenthümliche Atomumlagerung und werden in Ketone übergeführt:

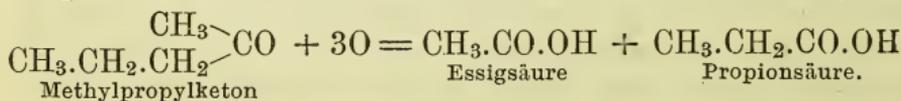


Solche, eine tertiäre Alkylgruppe enthaltende Ketone werden Pinacoline genannt und können synthetisch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf die Chloride solcher Fettsäuren, welche tertiäre Alkyle enthalten, gewonnen werden:

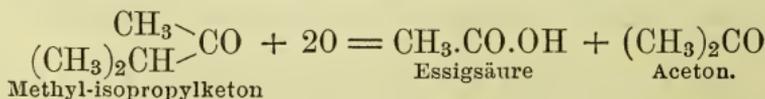


Mit CNH verbinden sich die Ketone, ähnlich den Aldehyden, zu Oxycyaniden wie  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ , aus welchen die entsprechenden Oxysäuren erhalten werden können (v. S. 185).

Die Ketone sind einer directen Oxydation nicht fähig; kocht man sie mit dem Gemenge von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, so erleiden sie eine Zersetzung in der Art, dass die Gruppe CO in Verbindung mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffradical sich abspaltet und eine Säure bildet. Ist nun das andere höhere Radical ein primäres, so wird es ebenfalls zu einer Säure oxydirt:



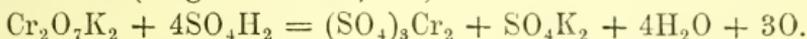
Ist aber das höhere Radical ein secundäres, so bildet es zunächst ein Keton, welches dann weiter gespalten werden kann:



Wenn das höhere Radical ein tertiäres ist, so wird es direct weiter gespalten. Sind die beiden Radicale gleich, so bleibt

das eine an CO gebunden, während das andere sich abspaltet (Oxydationsregeln von Popoff).

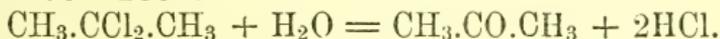
Die Oxydation der Ketone wird in der Weise ausgeführt, dass man das Gemenge von 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  und 4 Mol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , die mit 5—10 Th. Wasser verdünnt ist, in einem mit einer aufrechten Glasröhre versehenen Kolben erwärmt, bis die Mischung die rein grüne Farbe des Chromsulfats angenommen hat (vergl. Ann. 190, 349):



Die gebildeten Säuren werden alsdann mit Wasser abdestillirt.

Eine ganz gleiche Spaltung erleiden die Ketone auch durch Oxydation mit freier Chromsäure, Kaliumpermanganat,  $\text{PbO}_2$  etc. (Ann. 186, 257).

**Dimethylketon**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , **Aceton**. Ausser nach den allgemeinen Bildungsmethoden, entsteht das Aceton auch durch Erhitzen von Chlor- und Bromacetol (S. 85) mit Wasser auf  $160-180^\circ$ :

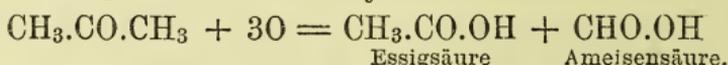


Ferner bei der trockenen Destillation von Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Holz; es findet sich daher im rohen Holzgeist. Man gewinnt es gewöhnlich durch Destillation von essigsaurem Kalk (s. S. 111).

Theoretisch interessant ist seine Bildung aus  $\beta$ -Chlor- und Brompropylen  $\text{CH}_3\text{.CBr:CH}_2$  beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  oder durch Lösen in Schwefelsäure und Kochen mit Wasser (desgleichen aus Propylenchlorid), indem hierbei die Entstehung eines Alkohols  $\text{CH}_3\text{.C(OH):CH}_2$  zu erwarten wäre; es findet jedoch durch Atomlagerung Acetonbildung statt (vergl. S. 122).

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,7920 bei  $20^\circ$ , die bei  $56,5^\circ$  siedet. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder andere Salze wieder abgeschieden werden. Die Verbindung mit primärem Natriumsulfit krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind, aber durch überschüssiges Natriumsulfit oder Alkohol aus der Lösung abgeschieden werden. Durch Natriumamalgam wird Aceton in wässriger Lösung in Isopropylalkohol verwandelt. Mit der Chromsäuremischung oxydirt, zerfällt

es in Essigsäure und Ameisensäure, welche grösstentheils weiter zu  $\text{CO}_2$  und Wasser oxydirt wird:



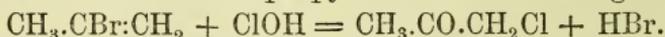
Eine analoge Zersetzung erleiden die Ketone beim Ueberleiten der Dämpfe über erhitzten Natronkalk.

Fügt man zu einer wässerigen Acetonlösung etwas Kalilauge und Jodlösung, so entsteht Jodoform (S. 88), — eine Reaction, die zum Nachweis von Aceton auch bei Gegenwart von Alkohol dient (Ber. 13, 1004). Aehnlich reagiren alle Ketone, welche die Gruppe  $\text{CO}.\text{CH}_3$  enthalten (Ber. 14, 1948).

Durch  $\text{PCl}_5$  entsteht aus Aceton Chloracetol, durch  $\text{PBr}_5$  Bromacetol (S. 85).

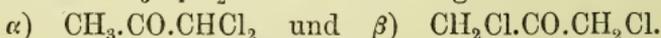
Substitutionsprodukte des Acetons entstehen durch directe Chlorirung oder Bromirung des Acetons, wie auch nach verschiedenen anderen Bildungsweisen.

Monochloracetol  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$  entsteht beim Einleiten von Chlor in kaltes Aceton (Ber. 5, 963) und bei der Einwirkung von Monochlor- oder Monobrompropylen auf unterchlorige Säure:



Eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $119^\circ$  siedet; ihre Dämpfe reizen stark zu Thränen. Monobromacetol  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Br}$  zersetzt sich beim Destilliren.

Dichloracetone  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$  sind zwei möglich:



Das erstere entsteht durch Chloriren von Aceton beim Erwärmen und bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei  $120^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,236 bei  $21^\circ$ . Das  $\beta$ -Dichloracetol wird durch Oxydation von Dichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$  (vergl. Glycerin) mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten (Ber. 13, 1701). Es bildet rhombische Tafeln, die bei  $43^\circ$  schmelzen und bei  $172$ — $174^\circ$  sieden.

Aehnliche Substitutionsproducte bildet auch Brom.

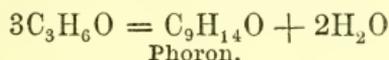
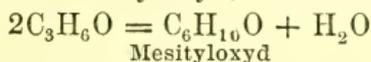
$\beta$ -Dijodacetol  $\text{CH}_2\text{J}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{J}$  entsteht durch Einwirkung von Chlorjod auf Aceton, schmilzt bei  $62^\circ$ , zersetzt sich gegen  $120^\circ$ .

Nitrosoacetol  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2(\text{NO})$ . In ähnlicher Weise wie das Aceton aus dem Acetessigsäureester, so entsteht aus der Nitrosoverbindung des letzteren das Nitrosoacetol (vgl. die Ketonsäuren). In derselben Weise geben die höhern Ketonsäuren Nitrosoderivate der höhern Ketone. Dieselben sind farblose krystallinische Körper, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser meist schwerer löslich. Sie reagiren sauer und lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe (vergl. S. 92). Mit Phenol und conc. Schwefel-

säure geben sie intensiv rothe Färbungen (Nitroso-reaction); durch Reduction entstehen aus ihnen Basen, welche Ketine genannt werden.

Das Nitrosoaceton ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in silberglänzenden Blättern oder Prismen, die bei 65° schmelzen. Beim höhern Erhitzen zersetzt es sich, destillirt aber mit Wasserdampf über.

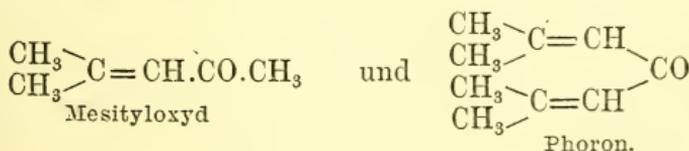
Condensationsproducte. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (wie Schwefelsäure, Aetzkalk, Zinkchlorid, Salzsäure) erleidet das Aceton (ähnlich dem Adehyd, Seite 188) unter Austritt von Wasser eine Condensation zu complicirtern Moleculen; es entstehen so Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen:



Zur Darstellung von Mesityloxyd und Phoron sättigt man Aceton mit HCl, lässt längere Zeit stehen und behandelt das Product mit wässriger Kalilauge. Beim Verdünnen mit Wasser wird dann eine ölige Flüssigkeit ausgeschieden, die aus Mesityloxyd und Phoron besteht, welche man durch fractionirte Destillation trennt (Ann. 180, 4).

Mesityloxyd  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  ist eine bewegliche, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Es verhält sich ähnlich den Ketonen, indem es Wasserstoff addirt und mit  $\text{PCl}_5$  ein Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$  bildet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Mesityloxyd umgekehrt in zwei Moleculen Aceton gespalten. Es verbindet sich direct mit  $\text{Br}_2$  und HJ.

Phoron  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  krystallisirt in grossen, gelblichen Prismen, die bei 28° schmelzen und bei 196° sieden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in 3 Mol. Aceton gespalten (als Zwischenproduct tritt Mesityloxyd auf). Mit Brom verbindet sich das Phoron zu einem Tetrabromid das bei 86° schmilzt. Die Condensation von Aceton zu Mesityloxyd und Phoron findet in ähnlicher Weise statt, wie die des Aethylaldehyds zu Crotonaldehyd (s. S. 188). Ihre Structur entspricht wahrscheinlich den Formeln (verg. Ber. 14, 253):

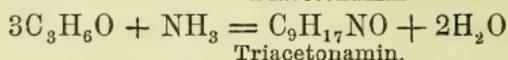
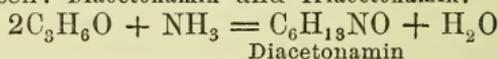


Destillirt man Aceton mit conc. Schwefelsäure, so entsteht Mesitylen  $C_9H_{12}$ :



ein Derivat des Benzols (s. Benzolverbindungen). Auch aus Mesityloxyd und aus Phoron entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure Mesitylen; wogegen durch Erhitzen von Phoron mit  $P_2O_5$  Pseudocumol erhalten wird. Auch andere Ketone bilden mit Schwefelsäure Derivate des Benzols.

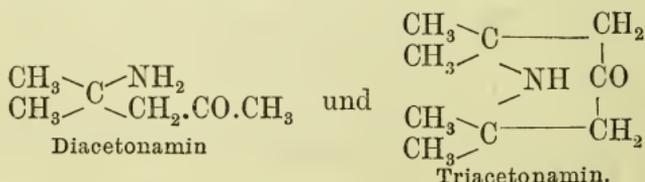
Acetonbasen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entstehen durch Condensation von zwei und drei Moleculen Aceton die Basen: Diacetonamin und Triacetonamin:



Das Diacetonamin bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und  $NH_3$  gespalten wird; umgekehrt verbinden sich Mesityloxyd und  $NH_3$  wieder zu Diacetonamin. Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar, die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3$ , welcher durch Abspaltung von Wasser Mesityloxyd bildet.

Das Triacetonamin krystallisirt wasserfrei in Nadeln die bei  $39,6^\circ$  schmelzen; mit einem Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln die bei  $58^\circ$  schmelzen. Es ist eine Imidbase (S. 154), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosoverbindung  $C_9H_{16}(NO)NO$ , die bei  $73^\circ$  schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron bildet. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetonamin regenerirt.

Diacetonamin und Triacetonamin stehen in naher Beziehung zum Mesityloxyd und Phoron (s. S. 199); ihre Structur entspricht wahrscheinlich den Formeln

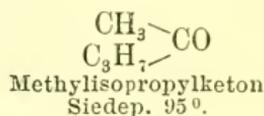
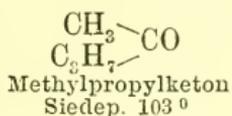
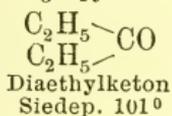


Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung (S. 197) entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure  $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$  (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure  $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$ ; während aus Triacetonamin eine zweibasische Imidsäure gebildet wird (Ann. 198, 42).

## Homologe des Acetons.

**Methylaethylketon**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CO} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  entsteht: durch Oxydation des secundären Butylalkohols (S. 115); durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Acetylchlorid oder von Zinkmethyl auf Propionylchlorid; durch Destillation des Gemenges von propionsaurem und essigsurem Kalk; durch Oxydation von Methylaethyloxydessigsäure und aus Methylacetessigsäureester (siehe diese). Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,812 bei 13°, die bei 81° siedet. Verbindet sich mit den primären Sulfiten. Mit der Chromsäuremischung oxydirt, bildet es 2 Mol. Essigsäure.

Die Nitrosoverbindung  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NO})\cdot\text{CH}_3$ , aus Methylacetessigsäureester (vgl. S. 199), krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 74° und siedet unzersetzt bei 185°.

Ketone  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ :

Dieselben entstehen nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone, werden durch Kochen mit Chromsäurelösung nach den Oxydationsregeln gespalten und zeigen auch sonst alle allgemeinen Reactionen der Ketone.

Das Diaethylketon, auch Propion genannt, da es durch Destillation von propionsaurem Kalk erhalten wird, entsteht auch durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumaethyl [S. 171]. Im Unterschiede von den beiden Methylpropylketonen bildet es mit den primären Alkalisulfiten keine Verbindungen.

Von den höheren Ketonen seien erwähnt:

**Methyl-tertiärbutylketon**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{CO}$ , mit der tertiären

Butylgruppe  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , Pinakolin genannt, entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylenglycol durch Erwärmen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (siehe Seite 196); ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Trimethylessigsäure  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Es siedet bei 106°; sp. Gew. 0,823 bei 0°. Mit Chromsäure oxydirt zerfällt es in Essigsäure und Trimethylessigsäure. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Pinakolyalkohol (Seite 120).

**Dipropylketon**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$ , Butyron, ist das Hauptprodukt der Destillation von buttersaurem Kalk. Es siedet bei 144° und hat das spec. Gew. 0,82 bei 20°. Durch die Chromsäuremischung wird es in Buttersäure und Propionsäure gespalten.

Methylhexylketon  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CO}$ , Methyl-oenanthon, durch Oxydation des entsprechenden Octylalkohols und durch Destillation von oenanthsaurem und essigsurem Calcium, siedet bei  $171^\circ$ ; sp. Gew. 0,818. Zerfällt bei der Oxydation in Essigsäure und Capronsäure.

Methylnonylketon  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}_2\text{CO}$ , bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls (aus *Ruta graveolens*); durch Schütteln mit primärem Natriumsulfit kann es demselben entzogen werden. Es entsteht auch durch Destillation von caprinsaurem und essigsurem Calcium. Es bildet ein bläulich fluorescirendes Oel, das in der Kälte blättrig erstarrt, bei  $+15^\circ$  schmilzt und bei  $225^\circ$  siedet. Bei der Oxydation bildet es Essigsäure und Pelargonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

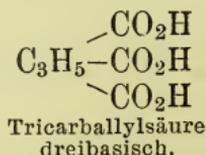
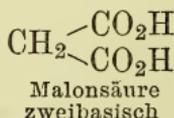
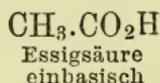
Diamylketon  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CO}$ , Capron, durch Destillation von capronsaurem Calcium ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$ ), siedet bei  $220^\circ$  und erstarrt in der Kälte krystallinisch.

Die höheren Ketone, wie Dihexylketon  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$  oder Oenanthon, aus Oenanthylsäure, und Dihéptylketon  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{CO}$ , aus Caprylsäure, sind schon bei gew. Temperatur feste Körper.

## Einbasische Säuren.

Die organischen Carbonsäuren sind durch die Carboxylgenannte Atomgruppe  $-\text{CO.OH}$  charakterisirt, in welcher der Wasserstoff durch Metalle, unter Bildung von Salzen, ersetzt werden kann (v. S. 100). Sie können den analog constituirten Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe  $-\text{SO}_2.\text{OH}$  enthalten (s. S. 143), verglichen werden.

Nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle, durch welche die Basicität der Carbonsäuren bedingt wird, unterscheidet man einbasische, zweibasische, dreibasische etc. oder Mono-, Di- und Tricarbonsäuren:

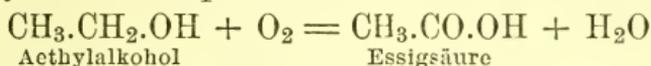


Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkoholradicalen auf-

gefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet. Durch Austritt von 2 und 4 Atomen Wasserstoff deriviren von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäurereihe, welche den ungesättigten Alkoholen entsprechen.

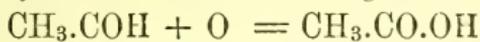
Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der einbasischen Säuren sind folgende:

1) Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:



Aethylalkohol

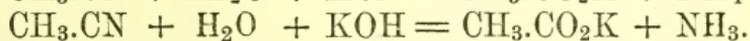
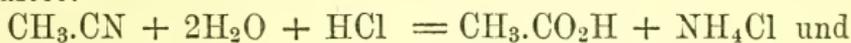
Essigsäure



Aldehyd

Essigsäure.

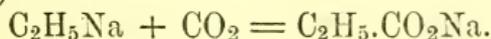
2) Umwandlung der Cyanide der Alkoholradicale (der sog. Nitrile) beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren. Hierbei geht die Cyangruppe in die Carboxylgruppe über, während der Stickstoff sich als Ammoniak abspaltet:



Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (Ber. 10, 262).

Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (Ber. 9, 1590).

3) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (vergl. S. 171):



4) Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Natriumalkoholate beim Erhitzen auf 160—200°:



Natriumaethylat

Propions. Natrium.

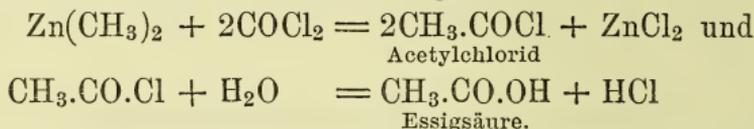
In gleicher Weise entsteht mit den Aetzalkalien Ameisensäure:



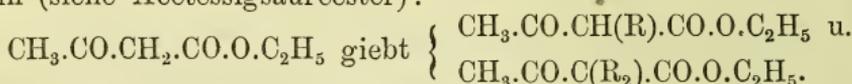
Ameisens. Natrium.

Die Reaction verläuft meist nur sehr unvollständig und ist häufig von Nebenreactionen begleitet, durch welche höhere Säuren gebildet werden (Ann. 202, 294).

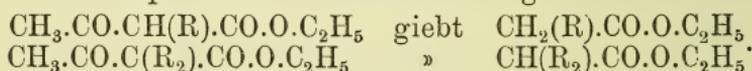
5) Einwirkung von Phosgengas auf die Zinkalkyle, wobei zuerst die Chloride der Säureradiale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:



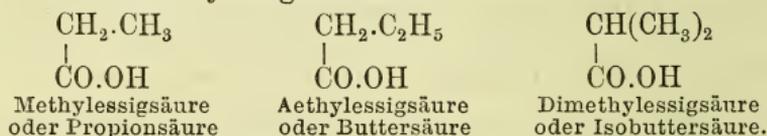
6) Eine sehr interessante und allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Fettsäuren ist folgende. Man stellt durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureester den sog. Acetessigsäureester dar, in welchem man durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Alkyle (R) ersetzen kann (siehe Acetessigsäureester):



Diese Alkyl-acetessigsäureester (oder Alkylketonsäuren) werden durch Natriumalkoholat in der Weise zerlegt, dass die Gruppe  $\text{CH}_3.\text{CO}$  sich abspaltet und Fettsäureester gebildet werden:

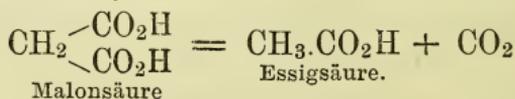


Aus diesen Estern gewinnt man durch Verseifen die freien Fettsäuren. Man kann dieselben als directe Derivate der Essigsäure  $\text{CH}_3.\text{CO.OH}$  auffassen, in welcher 1 und 2 H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen Methyl- und Dimethylelessigsäure etc.



Es sind auf diese Weise zahlreiche Fettsäuren dargestellt worden (zuerst von Frankland und Duppa).

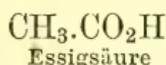
7) Ferner können die Monocarbonsäuren aus Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben C-Atom verbunden sind, gewonnen werden; beim Erhitzen spalten letztere Kohlendioxyd ab:



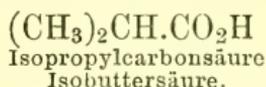
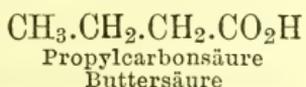
In der Malonsäure können, ganz in derselben Weise wie in der Acetylessigsäure (ihren Estern — siehe oben), die Wasserstoffatome der Gruppe  $\text{CH}_2$  durch Alkyle ersetzt werden; die so

entstehenden alkylirten Malonsäuren spalten beim Erhitzen ebenfalls Kohlendioxyd ab, unter Bildung von alkylirten Essigsäuren (Ber. 13, 595).

Die Isomerien der Säuren werden durch die Isomerien der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale bedingt. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe  $C_nH_{2n}O_2$  sind keine Isomere möglich:

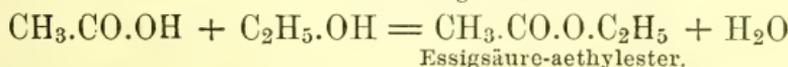
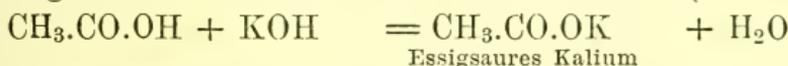


Dem vierten Gliede  $C_4H_8O_2$  entsprechen zwei Structurfälle:

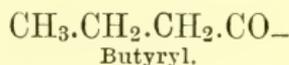
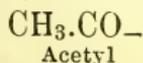


Von dem fünften Gliede  $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$  sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen  $C_4H_9$  giebt u. s. w.

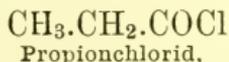
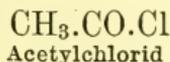
Der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzt werden; ähnlich kann derselbe auch durch Alkyle vertreten werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester entstehen (v. S. 136):



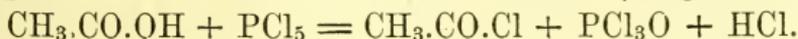
Die in den Säuren mit der Hydroxylgruppe verbundenen Reste heissen Säureradiale:



Diese Säureradiale können vielfache Verbindungen eingehen. Ihre Halogenverbindungen, oder die Haloidanhydride der Säuren, wie:



entstehen durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Säuren oder ihre Salze (vergl. S. 75):

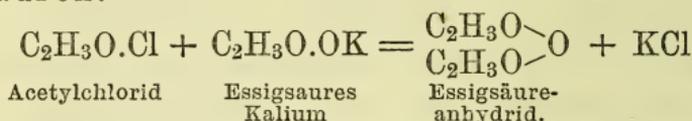


Die Wasserstoffverbindungen dieser Säureradicalen sind die Aldehyde, während ihre Verbindungen mit Alkoholradicalen die Ketone darstellen:

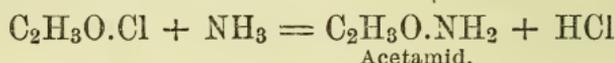


Die Ueberführung der Säuren in Aldehyde und Ketone ist schon bei den letzteren betrachtet worden (S. 182 u. 194).

Durch Bindung von zwei Säureradicalen mittelst eines Sauerstoffatoms, entstehen ihre Oxyde oder die Anhydride der Säuren:



Durch Bindung der Säureradicalen mit der Amidogruppe entstehen die Säureamide:



Den Säuren und ihren Anhydriden entsprechen Schwefelverbindungen:



Ferner können in den Säuren die Wasserstoffatome der Alkyle mittelst directer Substitution (vergl. S. 73) durch Halogene ersetzt werden:

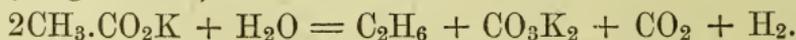


Von den Zersetzungsreactionen der Säuren seien hier nochmals diejenigen erwähnt, welche zur Bildung von Kohlenwasserstoffen führen:

1) Die Destillation der Alkalisalze mit Alkalien oder mit Kalk (vergl. S. 52):



2) Die Electrolyse der Alkalisalze in concentrirter wässriger Lösung; hierbei scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven aber Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff aus (vergl. S. 53):



1) Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ .

Ameisensäure	$CH_2O_2 = HCO_2H$		
Essigsäure	$C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$		
Propionsäure	$C_3H_6O_2 = C_2H_5.CO_2H$		
Buttersäuren	$C_4H_8O_2 = C_3H_7.CO_2H$		
Valeriansäuren	$C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$		
Capronsäuren	$C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11}.CO_2H$		
Oenanthylsäuren	$C_7H_{14}O_2 = C_6H_{13}.CO_2H$		
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2 + 16^{0*})$	Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2 + 12^0$
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2 \quad 30^0$	Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2 \quad 28^0$
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2 \quad 43^0$	Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2 \quad 40,5^0$
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2 \quad 54^0$	Quindecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2 \quad 51^0$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2 \quad 62^0$	Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2 \quad 60^0$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2 \quad 69^0$	—	$C_{19}H_{38}O_2 \quad —$
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2 \quad 75^0$	Medullinsäure	$C_{21}H_{42}O_2 \quad 72^0$
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2 \quad 73^0$	—	$C_{23}H_{46}O_2 \quad —$
Lignocerins.	$C_{24}H_{48}O_2 \quad 80,5^0$	Hyaenasäure	$C_{25}H_{50}O_2 \quad 77^0$
	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2 \quad 79^0$	
	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2 \quad 91^0$	
	Theobromsäure	$C_{64}H_{128}O_2 \quad 72^0$ .	

Die Säuren dieser Reihe werden Fettsäuren genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind, und die freien Säuren (mit Ausnahme der ersten Glieder) den Fetten ähnlich sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des dreiwertigen Glycerinalkohols. Durch Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge (durch Verseifen) erhält man die Alkalisalze der Fettsäuren, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden.

Die niedrigeren Fettsäuren sind meist ölartige Flüssigkeiten; die höheren, von der Caprinsäure beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind alle leicht flüchtig. Die Siedetemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von  $CH_2$  um etwa  $19^0$ . In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren

\*) Schmelzpunkte.

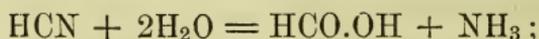
von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen als die nächst folgenden Säuren mit ungerader Anzahl (s. S. 207). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die niedrigeren Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier; die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab.

Die Trennung eines Gemenges der flüchtigen Fettsäuren mittelst fractionirter Destillation gelingt nur schwierig. Vortheilhafter verbindet man letztere mit einer partiellen Sättigung. Man sättigt das Gemenge zweier Säuren, z. B. von Buttersäure und Valeriansäure, zur Hälfte mit Kalilauge und destillirt die wässrige Lösung so lange das Destillat noch sauer reagirt. War die Alkalimenge genügend zur Sättigung der weniger flüchtigen Säure (im gegebenen Falle der Valeriansäure), so ist im Destillat fast nur die flüchtigere Säure (die Buttersäure) enthalten. Im entgegengesetzten Fall unterwirft man das Destillat nochmals derselben Operation. Der Destillationsrückstand besteht aus dem Gemenge der Salze beider Säuren, — falls die Alkalimenge grösser war, als zur Sättigung der weniger flüchtigen Säure (der Valeriansäure) genügte. Man scheidet dann aus dem Gemenge durch Destillation mit Schwefelsäure die freien Säuren aus und unterwirft das Destillat nochmals derselben Operation.

Um sich von der Reinheit der Säuren zu überzeugen, fällt man die wässrige Lösung ihrer Alkalisalze fractionirt mit Silbernitrat. Es scheiden sich dann die weniger löslichen Silbersalze (der höhern Säuren) zuerst aus.

### 1) Ameisensäure $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{HCO.OH}$ .

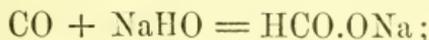
Die Ameisensäure (*Acidum formicum*) findet sich im freien Zustande in den Ameisen, den Brennesseln, Fichtennadeln und in verschiedenen thierischen Secreten und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie, nach den allgemeinen Methoden, durch Oxydation von Methylalkohol und durch Erhitzen von Cyanwasserstoff (Ameisensäurenitril) mit Alkalien oder Säuren (v. S. 203):



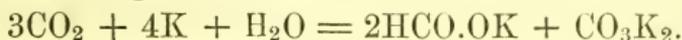
ferner aus Chloroform beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:



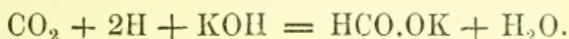
Bemerkenswerth ist die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100°, oder leichter auf trockenen Natronkalk bei 200—220° (Ber. 13. 718):



ferner von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium, wobei zugleich Kaliumcarbonat gebildet wird:



Aehnlich entstehen ameisen-saure Salze bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Ammoniumcarbonat in conc. wässriger Lösung, ferner beim Kochen von Zinkcarbonat mit Kalilauge und Zinkstaub; in diesen Fällen ist es nascirender Wasserstoff, der bei Gegenwart des Alkalis sich zum Kohlendioxyd addirt:

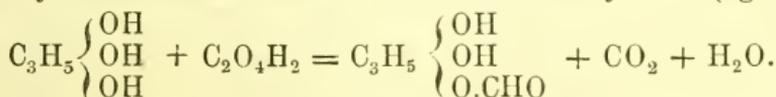


Am leichtesten gewinnt man Ameisensäure durch Erhitzen von Oxalsäure:

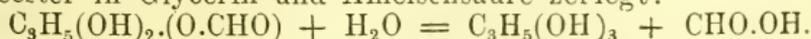


Diese Zersetzung findet am besten bei Gegenwart von Glycerin statt, da freie Oxalsäure theilweise unzersetzt sublimirt.

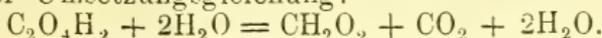
Man trägt in höchst concentrirtes Glycerin krystallisirte Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) ein und erhitzt auf 100—110°. Es entweicht Kohlendioxyd und destillirt verdünnte Ameisensäure über. Sobald die  $\text{CO}_2$ -Entwickelung aufgehört, fügt man noch Oxalsäure hinzu und erhitzt aufs Neue, wobei eine concentrirtere Ameisensäure übergeht. Bei fortgesetztem Eintragen von Oxalsäure und Erhitzen destillirt dann stetig 56% wässrige Ameisensäure über. Der Mechanismus der Reaction ist folgender. Beim Erhitzen verliert die krystallisirte Oxalsäure ihr Krystallwasser und bildet mit dem Glycerin den Monoameisensäureester des Glycerins (vgl. S. 123):



Bei weiterem Eintragen von Oxalsäure spaltet sich letztere wieder in wasserfreie Säure und Wasser, welches den Glycerin-ameisensäureester in Glycerin und Ameisensäure zerlegt:



Die wasserfreie Oxalsäure bildet mit dem regenerirten Glycerin aufs Neue den Ameisensäureester. Die Mengen der im spätern Verlauf überdestillirenden Ameisensäure und des Wassers entsprechen der Umsetzungsgleichung:



Um aus der wässerigen Ameisensäure wasserfreie zu erhalten, kocht man sie mit PbO und zersetzt das schön krystallisirende Bleisalz bei 100° in einem Strom von Schwefelwasserstoff. Wendet man bei der Reaction wasserfreie Oxalsäure an, so gewinnt man sogleich Ameisensäure von 95—98%, die mittelst Borsäureanhydrid völlig entwässert werden kann (Ber. 14, 1709).

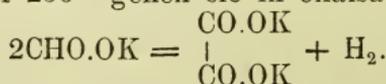
Die wasserfreie Ameisensäure ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,223 bei 0°, welche bei 99° siedet. Sie erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, welche bei +8,6° schmilzt. Sie besitzt einen sehr scharfen Geruch (der Ameisen) und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, und bildet mit Wasser ein Hydrat  $2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das constant bei 105° siedet, unter Dissociation in Ameisensäure und Wasser.

Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Auf 260° erhitzt zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm.

Ihrer Structur nach  $\text{HCO.OH}$  ist die Ameisensäure zugleich ein Aldehyd, sie enthält die Aldehydgruppe  $\text{CHO}$ ; es erklären sich hieraus ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit in neutraler Lösung beim Erwärmen aus Silbernitrat Silber, aus Quecksilbernitrat Quecksilber zu fällen, wobei sie selbst zu Kohlensäure oxydirt wird.

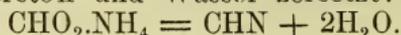
Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des schwerlöslichen Blei- und Silbersalzes.

Die Alkalisalze sind an der Luft zerfliesslich; bei vorsichtigem Erhitzen auf 250° gehen sie in oxalsaure Salze über:



Bei stärkerem Erhitzen und überschüssigem Alkali wird auch das oxalsaure Salz unter Bildung von Carbonaten und Wasserstoff zersetzt. Es dienen diese Reactionen zur Darstellung von reinem Wasserstoff.

Das Ammoniumsalz  $\text{CHO.O.NH}_4$  wird beim Erhitzen auf 180° in Cyanwasserstoff und Wasser zersetzt:

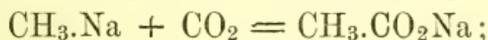


Das Bleisalz  $(\text{CHO}_2)_2\text{Pb}$  krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in 36 Th. kalten Wassers löslich sind. Das Silbersalz  $\text{CHO}_2\text{Ag}$  wird durch Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat in weissen Nadeln gefällt, die sich am Licht rasch schwärzen. Beim Erwärmen zersetzt es sich in Silber, Kohlendioxyd und Ameisensäure ( $2\text{CHO}_2\text{Ag} = 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{CHO}_2\text{H}$ ). Ebenso zersetzt sich auch das Quecksilbersalz.

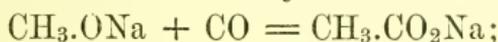
Die Monochlorameisensäure  $\text{CClO.OH}$  wird als Chlorkohensäure betrachtet werden.

## 2) Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H}$ .

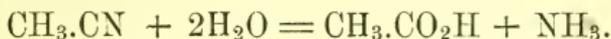
Die Essigsäure (*Acidum aceticum*) bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen. Synthetisch wird sie erhalten: durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriummethyl:



durch Erhitzen von Natriummethylat mit Kohlenoxyd auf  $100^\circ$ :



durch Kochen von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Alkalien oder Säuren (S. 203):



Man gewinnt die Essigsäure durch Oxydation von Aethylalkohol und durch Destillation von Holz.

1) Die Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure durch den Sauerstoff der Luft findet statt bei Gegenwart von Platinschwarz, oder bei dem durch niedere Organismen (*Mycoderma aceti*) bewirkten Gährungsprocess — der Essiggährung. Dieser Process wird zur technischen Gewinnung von Essig benutzt. Verdünnter wässriger Branntwein, Wein oder gegohrene Stärkemaische wird mit etwas Essig und Hefe versetzt und bei einer Temperatur von  $20-40^\circ$  an der Luft stehen gelassen. Um die Oxydation zu beschleunigen, verfährt man folgendermassen — deutsche Schnelllessigfabrikation. Grosse hölzerne Bottiche werden mit Hobelspähen gefüllt, die vorher mit Essig befeuchtet sind, und dann die verdünnten (10 %) alkoholischen Lösungen aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist. Wie ersichtlich, beruht dieser Process auf einer Beschleunigung der Oxydation,

durch Vergrößerung der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Luft.

Nach Pasteur ist die Anwesenheit poröser Substanzen (Holzspähne) zur Essigfabrikation nicht nöthig, sondern genügt es die alkoholische Flüssigkeit, mit *Mycoderma aceti* versetzt, der Luft auszusetzen — französische oder Orleansmethode.

2) Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen. Das wässrige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstentheils zerstört, während essigsäures Natrium unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden; man reinigt sie durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat.

Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blättrig krystallinische Masse, welche bei 16,7° zu einer durchdringend sauer riechenden Flüssigkeit schmilzt vom sp. Gew. 1,0514 bei 20°. Siedet bei 118°. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt und nimmt daher das sp. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate  $C_2H_4O_2 + H_2O (= CH_3.C(OH)_3)$  entspricht; das sp. Gew. beträgt dann 1,0754 bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das sp. Gew. wieder ab, so dass eine 50% Lösung dasselbe sp. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15% Essigsäure enthaltende wässrige Lösung. Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben.

Salze der Essigsäure. Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche, krystallinische Salze. Mit Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, z. B.  $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$ . Es verhält sich daher hierin die Essigsäure wie eine zweibasische Säure; ihre Monobasicität wird jedoch dadurch bewiesen, dass sie nur neutrale Ester bildet. Die Existenz der sauren Salze lässt auf eine ähnliche Condensation zweier Molecüle Essigsäure schliessen, wie sie bei den Aldehyden stattfindet.

Essigsäures Kalium  $C_2H_3KO_2$ , Kaliumacetat, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Kohlendioxyd Essigsäure frei gemacht und Kaliumcarbonat gefällt; in wässriger Lösung dagegen verdrängt Essigsäure Kohlendioxyd aus den kohlen-sauren Salzen. Fügt man zu dem neutralen Kaliumsalz Essigsäure, so krystallisirt beim Verdunsten das saure Salz  $C_2H_3KO_2.C_2H_4O_2$  in perlmutterglänzenden Blättchen; es schmilzt bei  $148^\circ$  und wird bei  $200^\circ$  in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt.

Natriumacetat  $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$  krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, die in 2,8 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich sind. An der Luft verwittern die Krystalle und verlieren alles Wasser. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis  $310^\circ$  unverändert.

Das Ammoniumsalz  $C_2H_3(NH_4)O_2$  wird durch Sättigen von Essigsäure mit Ammoniak als krystallinische Masse erhalten; beim Verdampfen der wässrigen Lösung wird es in Essigsäure und Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes zerfällt es in Wasser und Acetamid  $C_2H_3O.NH_2$ .

Das Eisenoxydulsalz  $(C_2H_3O_2)_2Fe$ , Ferroacetat, durch Auflösen von Eisen in Essigsäure zu erhalten, bildet grüne leicht lösliche Prismen. Die wässrige Lösung oxydirt sich leicht an der Luft zu unlöslichem basischem Ferriacetat. Das neutrale Ferriacetat  $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$ , ist nicht krystallisirbar und löst sich in Wasser mit tief braunrother Farbe. Beim Kochen der Lösung wird alles Eisenoxyd als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat.

Das neutrale Bleiacetat  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$  wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süsslichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser, verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Aceton,  $CO_2$  und Bleioxyd. Kocht man die wässrige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt. Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate — Bleiweiss.

Das neutrale Kupferacetat  $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$ , durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten, krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen und ist in Wasser leicht löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Das Doppelsalz von essigsäurem und arsenigsaurem Kupfer bildet das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat  $C_2H_3O_2Ag$  scheidet sich beim Mengen concentrirter Lösungen von essigsäuren Salzen mit Silbernitrat in glänzenden Nadeln oder Blättchen aus, die in 98 Th. Wasser von  $14^\circ$  löslich sind.

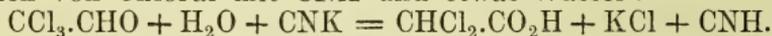
*Substitutionsproducte der Essigsäure.*

In der Essigsäure können die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Halogene ersetzt werden. Die Chlorproducte entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht, oder indem man Essigsäure mit etwas Wasser versetzt, Jod hinzufügt und durch die kochende Lösung Chlor leitet (vgl. S. 73). Zweckmässiger ist es Acetylchlorid  $C_2H_3O.Cl$  zu chloriren und dann das Product durch Kochen mit Wasser in die Säuren überzuführen. Man erhält so stets ein Gemenge von mono-, di- und trisubstituierter Essigsäure, welches man durch fractionirte Destillation trennt. Dieselben sind stärkere Säuren als die Essigsäure.

Monochloressigsäure  $CH_2Cl.CO_2H$  krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei  $62^\circ$  schmelzen und bei  $185-187^\circ$  sieden. Das Silbersalz  $C_2H_2ClO_2Ag$  krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und zersetzt sich bei  $70^\circ$  in  $AgCl$  und Glycolid. Der Aethylester  $C_2H_2ClO_2.C_2H_5$ , durch Einleiten von  $HCl$  in das Gemenge der Säure mit absol. Alkohol erhalten, siedet bei  $143,5^\circ$ .

Erwärmt man Monochloressigsäure mit den Alkalien oder Silberoxyd, so wird Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entsteht Glycolsäure  $CH_2(OH).CO_2H$ . Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht Amidoessigsäure  $CH_2(NH_2).CO_2H$  oder Glycocol.

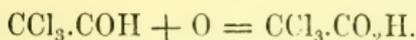
Dichloressigsäure  $CHCl_2.CO_2H$  entsteht auch beim Erwärmen von Chloral mit  $CNK$  und etwas Wasser:



Eine bei  $190-191^\circ$  siedende Flüssigkeit, die unter  $0^\circ$  erstarrt. Leichter gewinnt man die freie Säure aus dem Kaliumsalz (dargestellt aus dem Aethylester) durch Erhitzen im  $HCl$ -Strom.

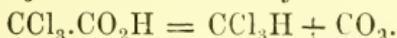
Der Aethylester  $C_2HCl_2O.O.C_2H_5$  wird durch Einwirkung von Cyankalium und Alkohol auf Chloral gewonnen. (Ueber den Mechanismus der eigenthümlichen Reaction siehe Ber. 10, 2120). Er bildet eine bei  $156-157^\circ$  siedende schwere Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird er sogleich in dichloressigsäures Kalium und Alkohol zerlegt. Beim Kochen mit wässriger Kalilauge wird die Säure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt. Die dichloressigsäuren Salze reduciren Silberlösungen, indem zunächst Glyoxylsäure gebildet wird.

Trichloressigsäure  $CCl_3.CO_2H$ , bildet sich auch bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf wässrigen Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_4$ . Man gewinnt sie am besten durch Oxydation von Chloral mit rauchender Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat:



Sie bildet rhombische Krystalle, die an der Luft zerfliessen, schmilzt bei 52° und siedet bei 195°. Mit den Basen giebt sie leicht lösliche, krystallinische Salze, die beim Eindampfen sich leicht zersetzen. Der Aethylester  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.O.C}_2\text{H}_5$  siedet bei 164°.

Beim Kochen mit Ammoniak zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und Kohlendioxyd:



Beim Kochen mit Kalilauge entstehen kohlsaures und ameisen-saures Kalium und Chlorkalium.

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die substituirten Essigsäuren wieder in Essigsäure umgewandelt.

Die bromirten Essigsäuren entstehen beim Erhitzen von wasserfreier Essigsäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr; Anwesenheit von Bromwasserstoff befördert ihre Bildung (Ber. 13, 531 u. 1688). Leichter gewinnt man sie durch Bromiren von Acetylbromid und Zersetzen des Produktes mit Wasser.

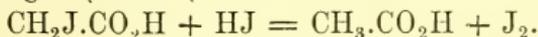
Monobromessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$  krystallisirt in zerfliesslichen Rhomboedern und siedet bei 208°. Ihr Aethylester  $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$  ist eine bei 159° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Dibromessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$  ist eine krystallinische Masse, die bei 45—50° schmilzt und bei 232—235° siedet. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Der Aethylester  $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{O.O.C}_2\text{H}_5$  kann, ähnlich dem Dichloressigsäureester, aus Bromal mittelst CNK und Alkohol gewonnen werden; siedet bei 192—194°.

Tribromessigsäure  $\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}_2$ , aus Tribromacetylbromid  $\text{CBr}_3\text{CO.Br}$ , und durch Oxydation von Bromal mit Salpetersäure erhalten, bildet tafelförmige Krystalle, die an der Luft nicht zerfliessen. Sie schmilzt bei 135° und siedet gegen 245°.

Die jodirten Essigsäuren (ihre Ester) werden aus den chlorirten oder bromirten Essigsäureestern durch Erhitzen mit Jodkalium erhalten (v. S. 78); oder durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (v. S. 74).

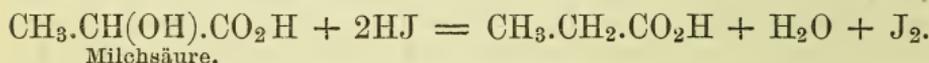
Monojodessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{JO}_2$  krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei 82° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Der Aethylester siedet bei 178—180°. Mit HJ-Säure erwärmt, wird die Jodessigsäure in Essigsäure rückgewandelt (S. 74):



Nitroessigsäure-aethylester  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$  entsteht durch Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigsäureester und

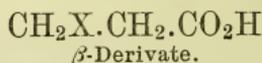
siedet fast unzersetzt bei 151—152°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt er Amidoessigsäure. Die freie Nitroessigsäure zerfällt sogleich in Nitromethan  $\text{CH}_3(\text{NO}_2)$  und  $\text{CO}_2$ .

3) **Propionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  entsteht nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Fettsäuren (S. 203) und wird durch Oxydation von normalem Propylalkohol mit Chromsäure, oder aus Aethylcyanid  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN}$  (Propionitril) durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnen (s. S. 203). Bemerkenswerth ist noch ihre Bildung aus Acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam); ferner aus Milchsäure und Glycerinsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure:

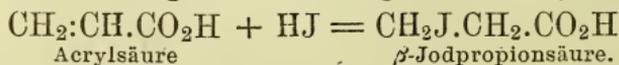


Die Propionsäure bildet eine farblose; scharf riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,992 bei 18°, welche bei 140° siedet. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Calciumchlorid als ölige Flüssigkeit abgeschieden. Ihr Baryumsalz  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in rhombischen Prismen. Das Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$  bildet feine Nadeln, die in 119 Theilen Wasser von 17° löslich sind. Der Aethylester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  siedet bei 98°.

*Substitutionsproducte.* Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff in der Propionsäure erhält man zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten, welche als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate bezeichnet werden:

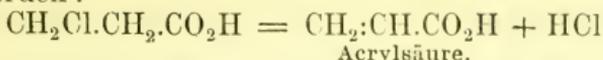


In analoger Weise bezeichnet man auch die isomeren Derivate der höhern Fettsäuren als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - etc. Derivate. Bei der Bromirung der Fettsäuren tritt das Brom vorzugsweise in die  $\alpha$ -Stellung. Bei der Bildung von Halogenderivaten aus den ungesättigten Säuren durch Additon von Halogenwasserstoff, nimmt das Halogenatom vorzugsweise die  $\beta$ -Stellung ein:



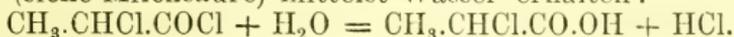
Die  $\alpha$ -Halogensäuren geben beim Erhitzen mit wässerigen Basen  $\alpha$ -Oxysäuren, während aus den  $\beta$ -Derivaten meist leicht,

durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, ungesättigte Säuren gebildet werden:



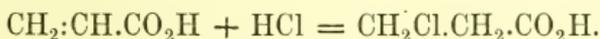
Aus den  $\gamma$ -Halogensäuren entstehen bei der Einwirkung von Basen Salze von  $\gamma$ -Oxysäuren, welche im freien Zustande in Lactone übergehen.

$\alpha$ -Chlorpropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$  wird durch Zersetzung von Lactylchlorid (siehe Milchsäure) mittelst Wasser erhalten:



Sie bildet eine dicke Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,28, die bei  $186^\circ$  siedet. Mit feuchtem Silberoxyd erwärmt, giebt sie  $\alpha$ -Milchsäure. Ihr Aethylester, durch Einwirkung von Alkohol auf Lactylchlorid erhalten, siedet bei  $146^\circ$ .

$\beta$ -Chlorpropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$  entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasser auf  $\beta$ -Jodpropionsäure und durch Addition von HCl zu Acrylsäure:



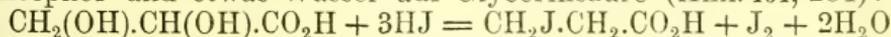
Sie ist krystallinisch und schmilzt gegen  $40^\circ$ . Ihr Aethylester siedet gegen  $155^\circ$ .

$\alpha$ -Brompropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$ , durch directes Bromiren von Propionsäure und durch Erwärmen von  $\alpha$ -Milchsäure mit HBr-Säure erhalten, ist eine bei  $-17^\circ$  erstarrende Flüssigkeit, die gegen  $202^\circ$  siedet. Ihr Aethylester siedet gegen  $160^\circ$ .

$\beta$ -Brompropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$ , durch Einwirkung von Bromwasser auf  $\beta$ -Jodpropionsäure oder durch Addition von HBr zu Acrylsäure entstehend, ist krystallinisch und schmilzt bei  $61,5^\circ$ .

$\alpha$ -Jodpropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_2$  entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor auf  $\alpha$ -Milchsäure und bildet ein dickes Oel.

$\beta$ -Jodpropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_2$  wird durch Einwirkung von Jodphosphor und etwas Wasser auf Glycerinsäure (Ann. 191, 284):



und durch Addition von HJ zu Acrylsäure erhalten. Sie krystallisirt in grossen, farblosen, sechsseitigen Tafeln, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schmilzt bei  $82^\circ$ . Sie ist in heissem Wasser leicht löslich. Mit conc. HJ-Säure erhitzt, wird sie zu Propionsäure reducirt. Ihr Aethylester siedet gegen  $165^\circ$ .

$\beta$ -Nitropropionsäure  $\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  entsteht, ähnlich den Nitroethanen (S. 91), durch Einwirkung von Silbernitrit auf  $\beta$ -Jodpropionsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Schuppen, die bei  $66-67^\circ$  schmelzen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure

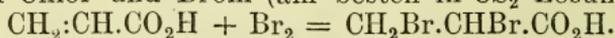
bildet sie  $\beta$ -Amidopropionsäure. Ihr Aethylester, aus  $\beta$ -Jodpropionsäureester, siedet gegen  $161-165^\circ$ .

$\alpha$ -Nitrosopropionsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO})\text{CO}_2\text{H}$ , aus Nitrosomethylacetessigsäureester (vgl. S. 198) bildet körnige weisse Krystalle, die sich bei  $177^\circ$  ohne zu schmelzen zersetzen. Löst sich in Alkalien farblos auf, und giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaction. Ihr Aethylester bildet glänzende Krystalle, schmilzt bei  $94^\circ$  und siedet bei  $233^\circ$ .

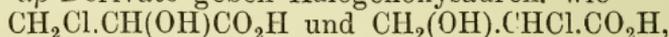
Die *Disubstitutionsproducte* der Propionsäure können in je drei Isomeren existiren:



Aehnlich werden auch die Derivate der homologen Säuren bezeichnet. Die  $\alpha$ -Derivate entstehen fast ausschliesslich beim Chloriren und Bromiren der Fettsäuren oder ihrer Derivate. Die  $\alpha\beta$ -Derivate werden aus den ungesättigten Säuren durch Addition von Chlor und Brom (am besten in  $\text{CS}_2$ -Lösung) erhalten:



Die  $\alpha$ -Derivate bleiben beim Kochen mit Wasser fast unverändert; die  $\alpha\beta$ -Derivate geben Halogenoxysäuren, wie



aus denen bei der Einwirkung von Alkalien Anhydrid- oder Aethersäuren (Glycidsäuren) gebildet werden.

$\alpha$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Dichlorpropionitril  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CN}$  (durch Chloriren von Propionitril) mittelst Schwefelsäure (vergl. S. 203). Ihr Aethylester entsteht auch aus der Brenztraubensäure durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und Zersetzen des zuerst gebildeten Chlorides mit Alkohol. Eine bei  $185-190^\circ$  siedende, unter  $0^\circ$  erstarrende Flüssigkeit, die auch mit Wasser überdestillirt werden kann. Ihr Aethylester  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  siedet bei  $156-157^\circ$ ; ihr Chlorid  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{COCl}$  bei  $105-115^\circ$ ; das Amid  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  schmilzt bei  $116^\circ$ .

Die Salze der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure zersetzen sich beim Erwärmen in wässriger Lösung in Chlormetalle und Salze der  $\alpha$ -Chloracrylsäure. Durch Zink- und Schwefelsäure wird die Säure in Propionsäure übergeführt. Mit Silberoxyd bildet sie Brenztraubensäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; durch Kochen mit überschüssigem Silberoxyd wird sie in  $\text{CO}_2$  und Essigsäure zerlegt.

$\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Oxydation des Dichlorhydrins  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (aus Glycerin und aus Allylalkohol, S. 123); ferner durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chloracrylsäure (bei  $64^\circ$  schmelzend) mit Salzsäure auf  $100^\circ$  (Ber. 10, 1599). Lässt man  $\text{PCl}_5$  auf Glycerinsäure einwirken, so entsteht das Chlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COCl}$ , welches mit Alkohol den Ester der  $\alpha\beta$ -Säure bildet. Die  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure krystallisirt in feinen

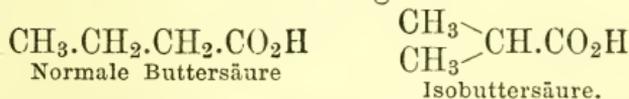
Nadeln, schmilzt bei  $50^{\circ}$  und siedet unter geringer Zersetzung bei  $210^{\circ}$ . Ihr Aethylester siedet bei  $184^{\circ}$ .

$\alpha$ -Dibrompropionsäure  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Bromiren von Propionsäure und  $\alpha$ -Brompropionsäure. Krystallisirt in quadratischen Tafeln, schmilzt bei  $61^{\circ}$  und siedet bei  $220^{\circ}$ . Ihr Aethylester, eine kampherartig riechende Flüssigkeit, siedet bei  $190^{\circ}$ . Ihre Salze sind ziemlich beständig. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Säure direct in Propionsäure übergeführt. Mit alk. Kalilauge giebt sie  $\alpha$ -Bromacrylsäure  $\text{CH}_2\text{CBrCO}_2\text{H}$ , welche mit HBr-Säure  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure bildet. Erhitzt man die  $\alpha$ -Dibromsäure mit rauchender HBr-Säure auf  $100^{\circ}$ , so wird sie in die isomere  $\alpha\beta$ -Dibromsäure verwandelt, indem wahrscheinlich zuerst  $\alpha$ -Bromacrylsäure entsteht, welche dann HBr addirt.

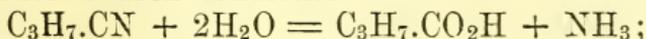
$\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCO}_2\text{H}$  wird durch Oxydation des Dibromhydrins  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$  (Allylalkoholdibromid, S. 123) und von Acroleindibromid mit Salpetersäure, ferner durch Addition von  $\text{Br}_2$  zu Acrylsäure und von HBr zu  $\alpha$ -Bromacrylsäure erhalten. Sie existirt in zwei allotropen Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei  $51^{\circ}$ , die andere beständigere bei  $64^{\circ}$ . Sie siedet unter theilweiser Zersetzung gegen  $227^{\circ}$ . Ihr Aethylester riecht obstartig und siedet bei  $211-214^{\circ}$ . Die Salze sind sehr unbeständig. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Säure zuerst in Acrylsäure übergeführt; ebenso durch Einwirkung von Jodkalium. Mit alk. Kalilauge giebt sie  $\alpha$ -Bromacrylsäure.

#### 4) Buttersäuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

Es sind deren 2 Isomere möglich:



1) Die normale Buttersäure, Gährungs-Buttersäure oder Propylcarbonsäure, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von Zucker, Stärke und Milchsäure; bei der Verwesung oder Oxydation der Eiweisskörper. Ferner durch Oxydation von normalem Butylalkohol und durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Crotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ . Synthetisch wird sie aus Cyanpropyl (Butyronitril) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erhalten:



ferner aus Aethylacetessigsäureester und aus Aethylmalonsäure (v. S. 204), daher auch die Bezeichnung Aethylessigsäure.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäure-Gärung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen eingeleitet wurde. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregärung von Glycerin oder Stärke besser durch directe Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von Butyl-Bacillus und Bacillus subtilis (Ber. II. 49, 53).

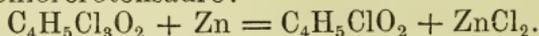
Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie siedet bei  $163^{\circ}$ ; ihr sp. Gew. beträgt 0,9587 bei  $20^{\circ}$ . Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester siedet bei  $120^{\circ}$ ; sp. Gew. 0,897 bei  $18^{\circ}$ .

Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz  $(C_4H_7O_2)_2Ba + 5H_2O$  krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das Calciumsalz  $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$  bildet ebenfalls glänzende Blättchen, und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei  $15^{\circ}$ ); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. Das Silbersalz  $C_4H_7O_2Ag$  wird aus den löslichen Salzen der Buttersäure durch Silbernitrat in glänzenden Blättchen gefällt, die in 400 Th. Wasser von  $14^{\circ}$  löslich sind.

Die buttersauren Salze vermögen mit essigsauen Salzen Doppelsalze zu bilden, die sich wie Salze einer Butteressigsäure  $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O_2$  verhalten. Die freie sog. Butteressigsäure bildet sich bei der Gärung von weinsaurem Kalk; beim Destilliren zerfällt sie in Buttersäure und Essigsäure.

Eine Monochlorbuttersäure  $C_4H_7ClO_2$  ist durch Chloriren von Buttersäure bei Gegenwart von Jod erhalten worden; sie bildet feine Nadeln und schmilzt bei  $99^{\circ}$ .

Trichlorbuttersäure  $C_4H_5Cl_3O_2$  entsteht durch Oxydation von Trichlorbutylaldehyd (S. 191) mit conc. Salpetersäure in der Kälte oder mittelst Chlor. Krystallisirt in Nadeln die bei  $60^{\circ}$  schmelzen; löst sich in 25 Th. Wasser. Beim Kochen mit Zink und Wasser bildet sie  $\beta$ -Chlorcrotonsäure:



Beim Bromiren der Buttersäure entsteht  $\alpha$ -Brombuttersäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ , eine gegen  $215^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Mit alkoholischem Kali bildet sie Crotonsäure. Ihr Aethylester siedet bei  $178^{\circ}$ . Mit CNK bildet der Ester Cyanbuttersäureester bei  $208^{\circ}$  siedend.

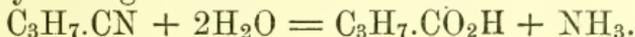
$\beta$ -Brombuttersäure  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  entsteht (neben wenig  $\alpha$ -Säure) beim Erhitzen von Crotonsäure mit HBr-Säure. Mit

Brom verbindet sich Crotonsäure zu  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure  $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCO}_2\text{H}$ , die gegen  $87^\circ$  schmilzt.

Mit HJ-Säure vereinigt sich Crotonsäure zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jodbuttersäure; erstere schmilzt bei  $110^\circ$ , letztere ist flüssig.

Erhitzt man längere Zeit die gesättigte Lösung von buttersaurem Calcium, so verwandelt es sich allmählich in isobuttersaures Calcium (Ann. 181, 126).

2) Isobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CO}_2\text{H}$ , Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure, findet sich im freien Zustande im Johannisbrode (den Schoten von *Ceratonia siliqua*) als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie wird durch Oxydation von Isobutylalkohol und aus Isopropylcyanür gewonnen:

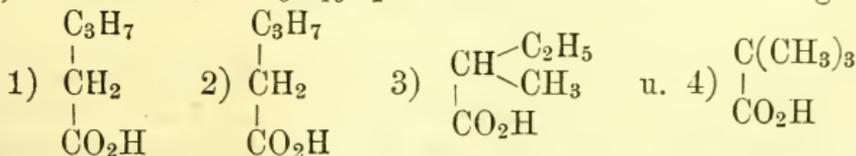


Ferner entsteht sie aus Dimethyl-acetessigsäureester und aus Dimethylmalonsäure (v. S. 204), daher der Name Dimethylessigsäure.

Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei  $155^\circ$ . Ihr sp. Gewicht beträgt 0,9490 bei  $20^\circ$ ; löst sich in 5 Th. Wasser. Ihr Calciumsalz  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in monoklinen Prismen und ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Das Silbersalz  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$  krystallisirt in glänzenden Blättchen und löst sich in 110 Th. Wasser von  $16^\circ$ . Ihr Aethylester siedet bei  $110^\circ$ ; sp. Gew. 0,89 bei  $0^\circ$ . Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  bildet sie  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure.

$\alpha$ -Bromisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr.CO}_2\text{H}$  entsteht durch Erhitzen von Isobuttersäure und Brom auf  $140^\circ$ . Sie bildet bei  $48^\circ$  schmelzende Tafeln und siedet bei  $198$ – $200^\circ$ . Ihr Aethylester siedet bei  $163^\circ$  (corr.); sp. Gew. 1,328 bei  $0^\circ$ . Durch Einwirkung von wässerigem Silberoxyd oder Barythydrat bildet sie  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH).CO}_2\text{H}$ . Durch Kocheñ mit Silber entsteht eine Korksäure  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  — Tetramethylbernsteinsäure).

4) Valeriansäuren  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Es sind deren 4 Isomere möglich:



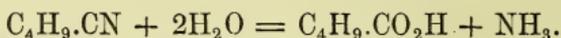
Propylessigsäure  
Norm. Valerians.

Isopropylessigs.  
Isovalerians.

Methylaethyl-  
essigsäure.

Trimethylessigsäure.

1) Die normale Valeriansäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Oxydation von normalem Amylalkohol und aus normalem Butylcyanid:



Sie ist der Buttersäure ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1 Th. in 27 Th. von  $16^\circ$ ) und siedet bei  $184\text{--}185^\circ$ ; spec. Gew. 0,957 bei  $0^\circ$ .

2) Isovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Isopropylessigsäure oder Isobutylcarbonsäure, entsteht aus Isobutylcyanid  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CN}$  durch Verseifen mit Alkalien; ferner aus Isopropylacetessigester und aus Isopropylmalonsäureester (s. S. 204). Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,947 bei  $0^\circ$ , die bei  $174^\circ$  siedet. Sie ist optisch inactiv.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höhern Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Das Baryumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$  krystallisirt meist in dünnen Blättchen und löst sich in 2 Th. Wasser bei  $18^\circ$ . Das Calciumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet ziemlich luftbeständige leicht lösliche Nadeln. Das officinelle Zinksalz  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in grossen glänzenden Blättern; beim Kochen scheidet die Lösung ein basisches Salz aus. Das Silbersalz  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$  ist in Wasser sehr schwer löslich (in 520 Th. bei  $21^\circ$ ). Der Aethyl-ester  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$  siedet bei  $135^\circ$ .

Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  bildet die Isovaleriansäure  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Die gew. officinelle Valeriansäure oder Baldriansäure findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) und Angelicawurzel (*Angelica Archangelica*) und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von Isovaleriansäure mit mehr oder weniger optisch activer Methylaethylessigsäure und ist daher ebenfalls activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 118) mittelst Chromsäure gewonnen. Da die Salze der Methylaethylessigsäure meist sehr schwierig krystallisiren, so erhält man aus der gew. Valeriansäure meist nur Salze der Isovaleriansäure. Mit Wasser bildet die Vale-

riansäure ein officinelles Hydrat  $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ , das in 26,5 Th. Wasser von  $15^\circ$  löslich ist.

3) Methylaethylessigsäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH.CO_2H$  (active Valeriansäure) entsteht synthetisch aus Methylaethyl-acetessigester, aus Methylaethylmalonsäureester (s. S. 204) und aus sog. Methylaethyl-oxalsäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C(OH)CO_2H$  (s. diese); ferner aus Methylcrotonsäure (S. 235)  $C_5H_8O_2$  durch Addition von 2H (beim Erhitzen mit HJ) und aus Brom- und Jodmethylaethylessigsäure (aus Methylcrotonsäure und Angelicasäure) durch Reduction mittelst Natriumamalgam.

Sie bildet eine baldrianähnlich riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,941 bei  $21^\circ$ , die bei  $175^\circ$  siedet. Ihr Calciumsalz  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$  krystallisirt in glänzenden Nadeln, die allmählich an der Luft verwittern. Das Baryumsalz  $(C_5H_9O_2)_2Ba$  bildet eine *gummi-ähnliche amorphe* Masse und ist nicht krystallisirbar. Das Silbersalz  $C_5H_9O_2Ag$  ist weit leichter löslich als das der Isovaleriansäure (in 88 Th. bei  $20^\circ$ ) und krystallisirt in federförmig gruppirten glänzenden Nadeln.

Die synthetische Methylaethylessigsäure ist optisch inactiv. Eine active Modification derselben findet sich in der natürlich vorkommenden Valeriansäure und entsteht durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (s. oben). Sie kann von der sie begleitenden Isovaleriansäure mittelst der Silbersalze getrennt werden (Ann. 204, 159). Die active Säure ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden, sie zeigt aber sonst alle Eigenschaften der inactiven und giebt ganz gleiche Salze.

4) Die Trimethylessigsäure  $(CH_3)_3C.CO_2H$  (Pivalinsäure) ist aus dem tertiären Butyljodid  $(CH_3)_3CJ$  (S. 117) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von Pinacolin (S. 201). Sie bildet eine blättrig krystallinische Masse, welche bei  $35^\circ$  schmilzt und bei  $163^\circ$  siedet. Sie riecht ähnlich der Essigsäure und löst sich in 40 Th. Wasser von  $20^\circ$ .

Das Baryumsalz  $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$  und das Calciumsalz  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$  krystallisiren in Nadeln oder Prismen. Das Silbersalz  $C_5H_9O_2Ag$  wird in glänzenden Flittern gefällt. Der Aethylester  $C_5H_9O_2.C_2H_5$  siedet bei  $118,5^\circ$ .

### 6) Hexylsäuren $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11}.CO_2H$ .

Es sind deren theoretisch 8 Isomere möglich (da es 8 Amylgruppen  $C_5H_{11}$  giebt), von denen 7 dargestellt worden sind. Unter ihnen seien erwähnt:

1) Die normale Hexylsäure oder Capronsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$  entsteht bei der Buttersäuregährung, und wird durch Oxydation von norm. Hexylalkohol und aus normalem Amylcyamid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CN}$  erhalten. Die Structur der in den Fetten enthaltenen Capronsäure ist noch nicht sichergestellt.

Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von sp. Gew. 0,928 bei  $20^\circ$ , die bei  $205^\circ$  siedet, in der Kälte erstarrt und bei  $-2^\circ$  schmilzt. Ihr Baryumsalz  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  löst sich in 9 Th. Wasser von  $10^\circ$ . Der Aethylester siedet bei  $167^\circ$ .

2) Isobutyllessigsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Isoamylcyamid und aus Isobutylacetessigester (S. 204) und scheint in einigen Fetten enthalten zu sein. Eine bei  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,931 bei  $15^\circ$ . Der Aethylester siedet bei  $161^\circ$ . Durch Oxydation der Isobutyllessigsäure mit Kaliumpermanganat entsteht das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-isocapronsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Heptylsäuren  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Von den 17 möglichen Isomeren sind 6 näher bekannt.

Normale Heptylsäure oder Oenanthylsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Oxydation von Oenanthol (S. 192) und von normalem Heptylalkohol, ferner aus normalem Hexylcyamid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CN}$ . Ein fettartig riechendes Oel, das gegen  $223^\circ$  siedet und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die bei  $-10,5^\circ$  schmilzt. Ihr Aethylester siedet bei  $188^\circ$ .

Octylsäuren  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Die normale Octylsäure oder Caprylsäure findet sich im Weinfuselöl und als Glycerinester in vielen Oelen und Fetten. Sie entsteht durch Oxydation von Oelsäure und Fetten mittelst Salpetersäure und aus dem normalen Octylalkohol. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, die bei  $16-17^\circ$  schmelzen und siedet bei  $236-237^\circ$ . Ihr Bariumsals löst sich in 50 Th. kochenden Wassers und krystallisirt in fettglänzenden Schuppen.

Nonylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Pelargonsäure, findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum* und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (Methylnonylketon S. 202) mit Salpetersäure. Ferner ist sie aus Normaloctylcyamid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$  erhalten worden und stellt daher die Normalnonylsäure dar. Sie schmilzt bei  $+12^\circ$  und siedet bei  $253-254^\circ$ .

### Höhere Fettsäuren.

Die höheren Fettsäuren sind alle bei gewöhnlicher Temperatur fest und meist nicht unzersetzt destillirbar; mit überhitztem Wasserdampf sind sie flüchtig. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich, und kön-

nen aus letzteren krystallisirt werden. Sie finden sich in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten als esterartige Verbindungen des Glycerins (siehe dieses). Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so entstehen Salze der Fettsäuren — die Seifen. Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlornatrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich die Alkalisalze klar auf, durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem etwas Alkali und Fettsäure frei werden. Es beruht hierauf die Wirkung der Seifen. Die andern Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster (Emplastra).

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisirt sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höhern Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung (v. S. 208). Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsäurem Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

Die natürlichen Fettsäuren scheinen alle normale Structur zu besitzen, da sie durch Oxydation nur normale, niedrigere Fettsäuren bilden. Es scheint, dass sich hierbei consecutiv die Carboxylgruppe abspaltet und das Endkohlenstoffatom aufs Neue eine Carboxylgruppe bildet.

Es ist bemerkenswerth, dass in den natürlichen Fetten fast nur Säuren mit einer paaren Anzahl von Kohlenstoffatomen vorkommen. Säuren mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen (wie Undecylsäure und Tridecylsäure) werden künstlich durch Oxydation der entsprechenden Ketone (s. S. 196) erhalten. Letztere gewinnt man aus den um 1 C-Atom höheren Säuren durch Destillation der Kalksalze mit essigsäurem Kalk. So entsteht aus der Laurinsäure  $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{23}.CO_2H$  das Keton  $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ , welches durch Chromsäurelösung zu Undecylsäure  $C_{11}H_{22}O_2$  oxydirt wird.

Capriinsäure  $C_{10}H_{20}O_2$ , aus der Butter, dem Cocosnussöl und vielen anderen Fetten, bildet eine krystallinische Masse, die bei  $30^\circ$  schmilzt und bei  $268-270^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedet. Das Baryumsalz krystallisirt aus Alkohol in fettglänzenden Nadeln oder Schuppen. Der Aethylester ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, die bei  $243^\circ$  siedet.

Undecylsäure  $C_{11}H_{22}O_2$  ist aus Undecylmethylketon  $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$  (s. oben) durch Oxydation und aus Undecylensäure  $C_{11}H_{20}O_2$  (S. 236) durch Erhitzen mit HJ-Säure erhalten worden. Eine schuppige Krystallmasse, die bei  $28,5^\circ$  schmilzt und unter 100 Mm. Druck bei  $212^\circ$  siedet.

Laurinsäure  $C_{12}H_{24}O_2$  findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren (*Laurus nobilis*) und in den Pichurimbohnen. Sie krystallisirt in grossen glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $43,6^\circ$ . Der Aethylester riecht obstartig und siedet bei  $269^\circ$ .

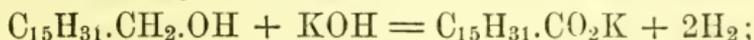
Tridecylsäure  $C_{13}H_{26}O_2$  entsteht durch Oxydation von Tridecylmethylketon  $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$  (aus Myristinsäure), krystallisirt in Schuppen, die bei  $40,5^\circ$  schmelzen, und siedet unter 100 Mm. Druck bei  $235^\circ$ .

Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  aus der Muscatbutter (von *Myristica moschata*), dem Wallrath und Cocosnussöl, bildet eine glänzende Krystallmasse, die bei  $54^\circ$  schmilzt. Ihr Aethylester ist fest.

Pentadecylsäure  $C_{15}H_{30}O_2$  aus Pentadecylmethylketon  $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$  (aus Palmitinsäure) schmilzt bei  $51^\circ$  und siedet unter 100 Mm. Druck bei  $257^\circ$ .

Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ . Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. Das zu Kerzen dienende Stearin ist ein Gemenge von freier Palmitinsäure und Stearinsäure. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmenöl enthalten. Als Cetylester bildet sie den Wallrath, als Myricylester den Hauptbestandtheil des Bie-

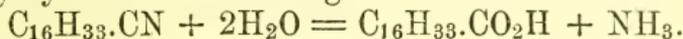
nenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, das fast nur aus dem Glyceride von Palmitinsäure und Oelsäure (siehe letztere) besteht. Künstlich erhält man sie aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk:



ferner durch Schmelzen von Oelsäure mit Kalihydrat.

Die Palmitinsäure krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei  $62^\circ$  und erstarrt zu einer schuppig krystallinischen Masse.

**Margarinsäure**  $C_{17}H_{34}O_2$  scheint nicht natürlich in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge:



Sie ist der Palmitinsäure sehr ähnlich und schmilzt bei  $59,9^\circ$ .

**Stearinsäure**  $C_{18}H_{36}O_2$  kommt mit Palmitinsäure und Oleinsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei  $69,2^\circ$ .

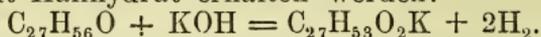
Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrication werden feste Fette, namentlich Rinds- und Hammeltalg, mit Kalkhydrat oder Schwefelsäure verseift und die abgeschiedenen freien Säuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halbfeste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleinsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammen geschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Eine mit der Stearinsäure isomere Säure ist die Cetylessigsäure  $C_{16}H_{33}.CH_2.CO_2H$ , welche aus Cetylacetessigester und aus Cetylmalonsäure (s. S. 204) erhalten wird; sie scheidet sich aus Alkohol in Krystallwärzchen ab und schmilzt bei  $63^\circ$ . Eine zweite isomere Säure, die Dioctylessigsäure  $(C_8H_{17})_2CH.CO_2H$  entsteht aus Dioctylacetessigester und aus Dioctylmalonsäure und schmilzt bei  $38,5^\circ$ .

Von den höhern Säuren (v. S. 207) seien erwähnt:

**Arachinsäure**  $C_{20}H_{40}O_2$  findet sich namentlich im Erdnussöl (von *Arachis hypogaea*) und bildet glänzende Blättchen die bei  $75^\circ$  schmelzen.

Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$  findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als Cerylester den Hauptbestandtheil des chinesischen Waxes. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung entstehen cerotinsaures Kalium und Cerylalkohol. Aus dem Cerylalkohol kann sie durch Oxydation oder durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten werden:



Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern und schmilzt bei  $78^\circ$ .

Melissinsäure  $C_{30}H_{62}O_2$  entsteht aus Myricylalkohol (S. 122) durch Erhitzen mit Natronkalk und bildet einen wachsartigen Körper, der bei  $88^\circ$  schmilzt, aber wie es scheint ein Gemenge von zwei Säuren darstellt. Theobromsäure  $C_{64}H_{128}O_2$ , die höchste bekannte Fettsäure, aus der Cacaobutter, schmilzt bei  $72^\circ$ .

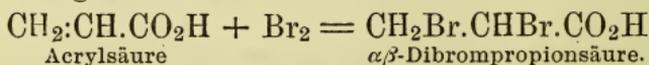
## 2. Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Acrylsäure	$C_3H_4O_2 = C_2H_3.CO_2H$
Crotonsäuren	$C_4H_6O_2 = C_3H_5.CO_2H$
Angelicasäuren	$C_5H_8O_2 = C_4H_7.CO_2H$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2 = C_5H_9.CO_2H$

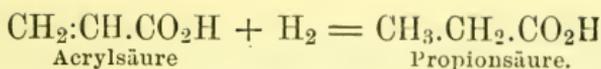
Oelsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$ .

Die Säuren dieser Reihe, auch Oelsäuren genannt, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzkohlen. Sie können als Derivate der Alkylen  $C_nH_{2n}$  aufgefasst werden, entstanden durch Ersetzung von 1 H-Atom durch die Carboxylgruppe, — woraus sich ihre möglichen Isomerien leicht ableiten lassen.

Als ungesättigte Verbindungen vermögen die Oelsäuren direct zwei Affinitäten zu binden, indem die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. Sie vereinigen sich daher direct mit 2 Atomen der Halogene und mit den Halogenwasserstoffen:



Durch Bindung von zwei Wasserstoffatomen gehen die meisten in die entsprechenden Fettsäuren über:



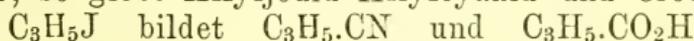
Die niederen Glieder vereinigen sich meist leicht mit  $\text{H}_2$  bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, während die höheren hierbei nicht verändert werden; dagegen können durch Erhitzen mit  $\text{HJ}$ -Säure und Phosphor alle hydrogenisirt werden. Die Addition der Halogenwasserstoffe verläuft in etwas anderer Weise als bei den Alkylenen, indem das Halogenatom sich nicht, wie bei den letztern, an das am wenigsten hydrogenisirte C-Atom bindet (S. 74), sondern vorzugsweise die  $\beta$ -Stellung einnimmt (v. S. 216).

Die *Bildungsweisen* der ungesättigten Säuren sind denen der Fettsäuren ähnlich, indem sie aus ungesättigten Verbindungen nach analogen Methoden entstehen können; andererseits werden sie aus den gesättigten Fettsäuren durch Austritt von zwei Affinitäten gebildet, ähnlich wie die Alkylene aus den Aethanen entstehen.

1) Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd die Acrylsäure:



2) Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$  durch Vermittelung der Cyanide (s. S. 203) gebildet; so giebt Allyljodid Allylcyanid und Crotonsäure:

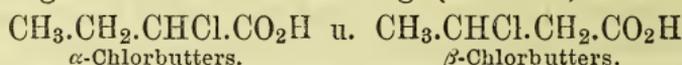


Die Ersetzbarkeit des Halogens durch  $\text{CN}$  in den Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X}$  ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während das Allyljodid  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$  ein Cyanid bildet, sind Chloraethylen  $\text{CH}_2:\text{CHCl}$  und  $\beta$ -Chlorpropylen  $\text{CH}_3.\text{CCl}:\text{CH}_2$  nicht dazu befähigt.

3) Eine andere synthetische Reaction besteht in der Einführung von Allyl  $\text{C}_3\text{H}_5$  (mittelst Allyljodid) in Acetessigester und Malonsäureester und in der weiteren Umwandlung der zunächst entstehenden Produkte (vgl. S. 204). Es sind so Allylessigsäure  $\text{C}_3\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  und Diallylessigsäure  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  erhalten worden.

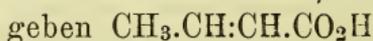
Von grösserer Allgemeinheit sind die Bildungsweisen der ungesättigten Säuren aus gesättigten Säuren der Grenzreihe, und zwar:

1) Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (v. S. 76):



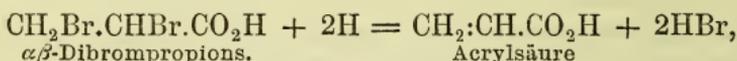
$\alpha$ -Chlorbutters.

$\beta$ -Chlorbutters.



Crotonsäure.

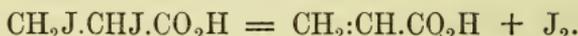
Besonders leicht reagiren die  $\beta$ -Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten (v. S. 216). Aehnlich spalten die  $\alpha\beta$ -Biderivate der Säuren (s. S. 218) leicht beide Halogenatome ab, entweder bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:



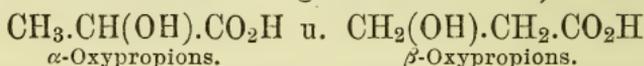
$\alpha\beta$ -Dibrompropions.

Acrylsäure

oder leichter und allgemeiner beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod ausscheiden (v. S. 82):

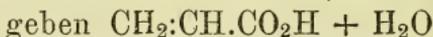


2) Aus den Oxyfettsäuren (den Säuren der Milchsäure-reihe) durch Abspaltung von Wasser ähnlich wie die Alkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  aus Alkoholen gebildet werden):



$\alpha$ -Oxypropions.

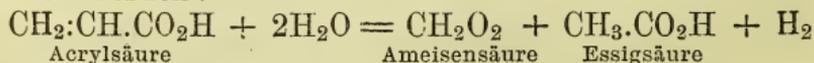
$\beta$ -Oxypropions.



Acrylsäure.

Auch hierbei reagiren die  $\beta$ -Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den  $\alpha$ -Derivaten wird dies am Besten durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann mit Alkalien verseift werden.

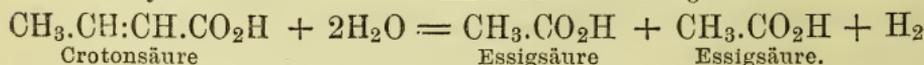
In ihrem Gesamtcharakter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich von ihnen die ungesättigten Säuren durch ihre Additionsfähigkeit (S. 228). Besonders bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat, da dasselbe ein Mittel zur Bestimmung ihrer Structur darbietet. Sie erleiden hierbei an der Stelle der doppelten Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden:



Acrylsäure

Ameisensäure

Essigsäure



Crotonsäure

Essigsäure

Essigsäure.

Aehnlich werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten; die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist oxydirt und eine zweibasische Säure gebildet (v. S. 64).

Beim Erhitzen mit wässriger Kali- oder Natronlauge auf  $100^{\circ}$  können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente des Wassers, häufig in Oxyssäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure  $\alpha$ -Milchsäure ( $\text{CH}_2\text{:CH.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH(OH).CO}_2\text{H}$ ); ferner aus der Fumarsäure Aepfelsäure etc. (Ann. 192, 81).

1) Acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH.CO}_2\text{H}$ , das niedrigst mögliche Glied dieser Reihe, entsteht, nach den allgemeinen Methoden, aus  $\beta$ -Jodpropionsäure mittelst alkob. Kali oder Bleioxyd, aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Jodkalium, aus  $\beta$ -Oxypropionsäure (Hydracrylsäure) beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd.

Die Lösung von Acrolein in 3 Th. Wasser wird allmählich mit Silberoxyd versetzt, einige Zeit im Dunkeln digerirt und zum Sieden erhitzt. Man versetzt dann mit Natriumcarbonat, dampft das Filtrat ein und destillirt mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem wässrigen Destillat, welches die Acrylsäure enthält, stellt man das Silber- oder Bleisalz dar und zersetzt dieselben, zur Gewinnung der wasserfreien Säure, durch Erhitzen mit trockenem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas.

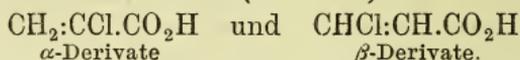
Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei  $+7^{\circ}$  schmilzt; siedet bei  $139\text{—}140^{\circ}$  und mischt sich mit Wasser. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie bei längerem Erhitzen im Wasserbade, nicht aber in der Kälte, in Propionsäure übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure; mit den Halogenwasserstoffen zu den  $\beta$ -Substitutionsproducten der Propionsäure (S. 217). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Die Salze der Acrylsäure sind, mit Ausnahme des Silbersalzes, sehr leicht in Wasser löslich und nur schwer krystallisirbar; auf  $100^{\circ}$  erhitzt erleiden sie Zersetzung. Das Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$  bildet glänzende Nadeln, die sich bei  $100^{\circ}$  schwärzen. Das Bleisalz  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$  krystallisirt in seideglänzenden langen Nadeln.

Der Aethylester  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{.C}_2\text{H}_5$ , aus dem Ester der  $\alpha\beta$ -Di-

brompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 101—102° siedet. Der Methyl ester siedet bei 85° und polymerisirt sich in einiger Zeit zu einer festen Masse.

*Substitutionsproducte.* Von den monosubstituirten Acrylsäuren können je 2 Isomere existiren (v. S. 216):



$\alpha$ -Derivate

$\beta$ -Derivate.

$\alpha$ -Chloracrylsäure ist wahrscheinlich die Säure, welche aus  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 64—65° und verflüchtigt sich schon bei gew. Temperatur. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure (Ber. 10, 1499). Die aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure erhaltene flüssige Chloracrylsäure (ibid. 10, 1948) scheint ein Gemenge zu sein.

$\beta$ -Chloracrylsäure entsteht neben Dichloracrylsäure durch Reduction von Chloralid mittelst Zink und Salzsäure, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 84° (Ann. 203, 83). Ihr Aethylester  $\text{CHCl}:\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  siedet bei 142—144° und wird leichter aus Trichlormilchsäureester durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung erhalten (neben Dichloracrylsäureester).

$\alpha$ -Bromacrylsäure entsteht aus  $\alpha$ - und  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure mittelst alkoh. Kali (Ber. 14, 1867), krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei 69—70°. Mit HBr-Säure verbindet sie sich zu  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure.

$\beta$ -Bromacrylsäure, aus dem Chloralid der Tribrommilchsäure  $\text{CBr}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  durch Reduction mit Zink und Salzsäure erhalten, bildet feine Nadeln, die bei 115—116° schmelzen.

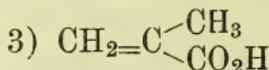
## 2) Crotonsäuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_5.\text{CO}_2\text{H}$ .

Es sind deren 3 Isomere möglich:



Gew. Crotonsäure

Isocrotonsäure



Methylacrylsäure.

1) Die gew. Crotonsäure entsteht: durch Oxydation von Crotonaldehyd  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{COH}$  (S. 195); durch trockene Destillation von  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ ; durch Einwirkung von alkoh. Kali auf  $\alpha$ -Brombuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{H}$ ; ferner aus Allyljodid durch Vermittelung des Cyanides.

Das aus Allyljodid  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$  entstehende Cyanid

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CN}$  sollte eigentlich Isocrotonsäure  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  bilden. Die Reaction verläuft aber in der Weise, dass beim Verseifen des Cyanides mit Salzsäure, durch gleichzeitige Addition von  $\text{HCl}$ , zunächst  $\beta$ -Chlorbuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  gebildet wird, welche dann  $\text{HCl}$  abspaltet und gew. Crotonsäure giebt. In ähnlicher Weise entsteht beim Zerlegen des Cyanides mit Alkalien zuerst  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , welche dann Wasser abspaltet (vgl. S. 230 u. Ber. 12, 2056).

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln, schmilzt bei  $72^\circ$  und siedet bei  $182^\circ$ . Sie löst sich in 12 Th. Wasser von  $20^\circ$ . Durch Zink und Schwefelsäure, nicht aber durch Natriumamalgam, wird sie in normale Buttersäure übergeführt. Mit  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  vereinigt sie sich zu  $\beta$ -Brom- und Jodbuttersäure; mit Brom bildet sie  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ . Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten.

$\beta$ -Chlorcrotonsäure  $\text{CH}_3.\text{CCl}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  entsteht in geringer Menge (neben Chlorisocrotonsäure) aus Acetessigester (s. unten). Sie schmilzt bei  $94^\circ$  und siedet gegen  $208^\circ$ . Durch Natriumamalgam wird sie zu Crotonsäure reducirt; beim Kochen mit Alkalien bildet sie Tetrolsäure (S. 239).

2) Isocrotonsäure  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (Quartenylsäure) ist aus  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten worden. Sie bildet eine nicht erstarrende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,018 bei  $25^\circ$ , welche bei  $172^\circ$  siedet. Beim Erhitzen auf  $170$ — $180^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr, wie auch schon theilweise beim Destilliren, verwandelt sie sich in gew. Crotonsäure. Es erklärt sich hieraus, dass beim Schmelzen der Isocrotonsäure mit Kalihydrat nicht (wie nach der Spaltungsregel zu erwarten) Ameisensäure und Propionsäure entstehen, sondern nur Essigsäure — das Spaltungsprodukt der gew. Crotonsäure. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit conc.  $\text{HBr}$ -Säure verbindet sie sich schon bei gew. Temperatur zu einer Brombuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$ , welche mit Wasser erhitzt in  $\text{HBr}$  und gew. Crotonsäure zerfällt, und durch Natriumamalgam in Buttersäure verwandelt wird.

Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und Wasser auf Acetessigsäureester  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht Chlorisocrotonsäure (neben  $\beta$ -Chlorcrotonsäure), indem wahrscheinlich zuerst  $\beta$ -Dichlorbuttersäure gebildet wird, welche weiter  $\text{HCl}$  abspaltet:

$\text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  giebt  $\text{CH}_3.\text{CCl}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  u.  $\text{CH}_2:\text{CCl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$   
 $\beta$ -Dichlorbuttersäure                       $\beta$ -Chlorcrotonsäure                       $\beta$ -Chlorisocrotonsäure.

Erstere schmilzt bei  $94^{\circ}$  und siedet gegen  $208^{\circ}$ ; letztere schmilzt bei  $59,5^{\circ}$  und siedet bei  $195^{\circ}$ .

3) Methacrylsäure  $\text{CH}_2\text{:C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ . Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Oxyisobuttersäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure (aus Citraconsäure +  $\text{HBr}$ ) durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung:  $\text{C}_5\text{H}_8\text{BrO}_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HBr}$ . Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen, schmilzt bei  $+16^{\circ}$  und siedet bei  $160,5^{\circ}$ . Durch  $\text{NaHg}$  wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit  $\text{HBr}$ - und  $\text{HJ}$ -Säure verbindet sie sich leicht zu  $\alpha$ -Brom- und Jodisobuttersäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure.

### 3) Säuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

1) Die Angelicasäure  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$  findet sich im freien Zustande, neben Valeriansäure und Essigsäure, in der Angelicawurzel (*angelica archangelica*); ferner als Butyl- und Amylester im römischen Camillenöl.

Zur Darstellung der Angelicasäure kocht man Angelicawurzeln mit Kalkmilch und destillirt die Lösung des Kalksalzes mit Schwefelsäure. Aus dem öligen Destillate, das aus Essigsäure, Valeriansäure und Angelicasäure besteht, krystallisirt letztere beim Abkühlen aus. Aus dem römischen Camillenöl erhält man sie durch Verseifen mit Kalihydrat.

Das römische Kamillenöl (von *Antemis nobilis*) ist ein Gemenge mehrerer Säureester. Aus dem bis  $210^{\circ}$  siedenden Antheil können durch Destillation folgende Fractionen gewonnen werden: die bei  $147\text{—}148^{\circ}$  siedende besteht aus Isobuttersäureester; bei  $177\text{—}178^{\circ}$  destillirt Angelicasäure-isobutylester; bei  $200\text{—}201$  Angelicasäure-amylester mit wenig Tiglinsäure-amylester; bei  $204\text{—}205^{\circ}$  Tiglinsäure-amylester mit wenig Angelicasäureester. Durch Verseifen der Ester und Destillation mit Schwefelsäure gewinnt man die freien Säuren. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der  $\text{Ca}$ -Salze trennen; das Salz der ersteren ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

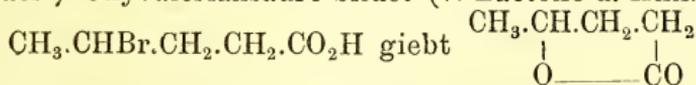
Die Angelicasäure krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei  $45^{\circ}$  und siedet bei  $185^{\circ}$ . Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Sieden wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; eben so durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$ . In heissem Wasser und Alkohol löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Die Constitution der Angelicasäure ist noch

nicht aufgeklärt. Aus ihrer leichten Umwandlungsfähigkeit in Tiglinsäure erklärt es sich vielleicht, dass sie gleich letzterer beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure und Crotonsäure gespalten wird, und dass sie mit Br<sub>2</sub> und HBr die gleichen Additionsproducte bildet. Auch durch Erhitzen mit HJ und Phosphor scheint sie gleich der Tiglinsäure Methylaethylelessigsäure zu bilden.

2) Methylcrotonsäure  $\text{CH}_3\text{.CH:C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , Tiglinsäure, findet sich im Römisch-Camillenöl (s. oben) und im Crotonöl (aus *Croton-tiglium*), welches ein Gemenge der Glycerinester verschiedener Fettsäuren und Oelsäuren darstellt. Künstlich wird sie aus Methylaethoxyessigsäure  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (ihrem Ester) durch Einwirkung von PCl<sub>3</sub> erhalten, ferner aus α-Methyl-β-oxybuttersäure  $\text{CH}_3\text{.CH(OH).CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ-Säure.

Sie krystallisirt in Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 64.5° und siedet bei 198°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 160° wird sie in Methylaethylelessigsäure (S. 223) verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Propionsäure. Mit Br<sub>2</sub>, HBr und HJ vereinigt sie sich zu Substitutionsproducten der Methylaethylelessigsäure.

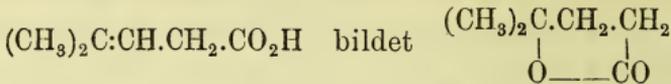
3) Allylessigsäure  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ , aus Allylacetessigester und aus Allylmalonsäure (s. S. 229), ist ein nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei 188° siedet. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet sie Bernsteinsäure. Mit conc. HBr-Säure vereinigt sie sich zu γ-Bromvaleriansäure (ein nicht erstarrendes Oel), welche beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von HBr das Lacton der γ-Oxyvaleriansäure bildet (v. Lactone u. Ann. 208, 92):



Von den höheren ungesättigten Säuren, deren Constitution meist noch wenig aufgeklärt ist, und die häufig moleculare Umwandlungen erleiden, seien erwähnt:

Brenzterebinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H(?)}$  entsteht in geringer Menge (neben dem isomeren Lacton der γ-Oxyisocaproensäure, s. diese) bei der Destillation von Terebinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  (Ann. 208, 39) und bildet ein Oel, das bei -15° nicht erstarrt. Das Calciumsalz  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in glänzen-

den Prismen. Bei längerem Erhitzen bis zum Sieden wird die freie Säure in das isomere Lacton verwandelt:



die gleiche Umwandlung erleidet sie durch conc. HBr-Säure.

**Teraerylsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  entsteht durch Destillation von Terpenylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (s. diese), in ähnlicher Weise wie Brenzterebinsäure aus Terebinsäure. Ein nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei  $218^\circ$  unzersetzt siedet. Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in das isomere Lacton der Oxyheptylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{18}(\text{OH})\text{O}_2$  verwandelt (Ann. 208, 86).

**Undecylensäure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  entsteht durch Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raum, wobei die als Glycerid in letzterem enthaltene Ricinusölsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$  (S. 238) in Oenanthol  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  und Undecylensäure zerfällt. Sie schmilzt bei  $24,5^\circ$  und siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $275^\circ$ ; im luftverdünnten Raum destillirt sie unzersetzt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Essigsäure und Nonylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  gespalten.

**Hypogäasäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$  findet sich als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis Hypogaea*), krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $33^\circ$ . Durch salpetrige Säure wird sie in eine isomere Modification — die Gäidinsäure übergeführt, welche bei  $38^\circ$  schmilzt.

**Oelsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , Oleinsäure, findet sich als Glycerinester (Triolein) in den meisten Fetten, namentlich in den fetten Oelen, wie im Olivenöl, Mandelöl und im Fischthran. Man gewinnt sie in grosser Menge als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation (S. 227).

Zur Darstellung von Oelsäure verseift man Baumöl oder Mandelöl mit Kalilauge und fällt die wässrige Lösung der Kalisalze mit Bleizucker. Die ausgeschiedenen Bleisalze werden getrocknet und mit Aether extrahirt, wobei oleinsaures Blei in Lösung geht, während die Bleisalze der Palmitinsäure, Stearinsäure und aller anderen Fettsäuren in Aether unlöslich sind. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorblei abfiltrirt und die Lösung verdunstet. Zur Reinigung der so erhaltenen Oelsäure löst man sie in Ammoniak, fällt mit Chlorbarium, krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol und zersetzt es bei Abschluss von Luft mittelst Weinsäure.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das in der Kälte zu Krystallen erstarrt, die bei  $+14^\circ$  schmelzen. In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet nicht Lackmus. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich rasch, wird gelb und

riecht dann ranzig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen alle niedrigeren Fettsäuren, von der Caprinsäure bis zur Essigsäure; zugleich werden auch zweibasische Säuren, namentlich Korksäure gebildet. Die Salze der Oelsäure sind denen der Fettsäuren ganz ähnlich und werden durch viel Wasser zersetzt. Das Bleisalz  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$  ist durch seine Löslichkeit in Aether charakterisirt.

Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf  $200^\circ$  wird die Oelsäure in Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  verwandelt. Mit Brom verbindet sie sich zu einer flüssigen Dibromstearinsäure  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ , welche durch alkoh. Kali in Monobromölsäure  $C_{18}H_{33}BrO_2$  und dann in Stearolsäure übergeführt wird.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird die Oelsäure in die isomere krystallinische Elaïdinsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  verwandelt, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei  $44-45^\circ$  schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Palmitinsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor bildet sie Stearinsäure. Mit Brom verbindet sie sich zu dem Bromid  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ , das bei  $27^\circ$  schmilzt und durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt wird.

Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$ , Brassinsäure, findet sich als Glycerinester im Rüböl (von *Brassica campestris*) und im fetten Oel des Senfsamens. Zu ihrer Darstellung verseift man Rüböl mit Bleiglätte und entzieht dem Gemenge das erucasäure Blei mittelst Aether. Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei  $33-34^\circ$  schmelzen. Mit Brom bildet sie ein in Warzen krystallisirendes Dibromid  $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ , das bei  $42^\circ$  schmilzt und mit alkoholischem Kali in bei  $33^\circ$  schmelzende Bromerucasäure übergeht.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht die Erucasäure in die isomere Brassidinsäure über, welche bei  $56^\circ$  schmilzt.

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zur selben Reihe gehörend, sind Leinölsäure und Ricinusölsäure, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxysäure.

Die Leinölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen (siehe Glycerin), wie im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trock-

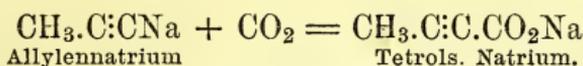
nenden Oelen Oleinsäure-glycerinester enthalten ist. Zur Darstellung der Leinölsäure verseift man Leinöl mit Kalilauge, fällt die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium und extrahirt das Calciumsalz der Leinölsäure mittelst Aether. Die Leinölsäure bildet ein gelbliches Oel vom sp. Gew. 0,921. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert.

Ricinusölsäure  $C_{18}H_{34}O_3$  findet sich als Glycerinester im Ricinusöl. Sie bildet ein farbloses Oel, das bei  $0^\circ$  erstarrt; an der Luft erleidet es keine Veränderung. Das Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Ricinusölsäure in Oenanthaldehyd  $C_7H_{14}O$  und Undecylensäure  $C_{11}H_{20}O_2$ . Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Sebacinsäure  $C_8H_{16}(CO_2H)_2$  und secundären Octylalkohol  $\begin{matrix} C_6H_{13} \\ CH_3 \end{matrix} \text{ > } CH.OH$  gespalten. Mit Brom vereinigt sich die Ricinusölsäure zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ-Säure (Jod und Phosphor) entsteht eine Monojodölsäure  $C_{18}H_{33}JO_2$ , aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird. Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei  $50^\circ$  schmilzt.

### 3) Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

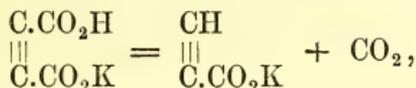
#### Propiolsäure-reihe.

Die Säuren dieser Reihe enthalten 4 Atome Wasserstoff weniger als die Fettsäuren und können aus den Säuren der Acrylsäurereihe gewonnen werden, indem man auf die Dihalogenverbindungen der letzteren, oder auf ihre Monohalogen-derivate mit alkoh. Kali einwirkt, — ähnlich wie die Acetylene aus den Olefinen entstehen (v. S. 69). So entsteht aus Crotonsäurebromid  $C_4H_6Br_2O_2$  und aus Bromcrotonsäure  $C_4H_5BrO_2$  die Tetrolsäure  $C_4H_4O_2$ . Sie sind als Derivate der Acetylene aufzufassen, entstanden durch Ersetzung von 1 H-Atom durch Carboxyl und können dem entsprechend aus den Natriumderivaten der Acetylene (s. S. 71) durch Einwirkung von  $CO_2$  gebildet werden:



Gleich den Acetylenen sind sie befähigt direct 2 und 4 Affinitäten zu binden. Ihrer Structur nach können sie entweder eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen zweier Kohlenstoffatome enthalten (v. S. 69).

Propiolsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH:C.CO}_2\text{H}$ , die dem Propargylalkohol (S. 124) entsprechende Säure, ist ihrer Unbeständigkeit wegen nicht in freiem Zustande erhalten worden. Ihr Kaliumsalz  $\text{C}_3\text{HKO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässrigen Lösung:



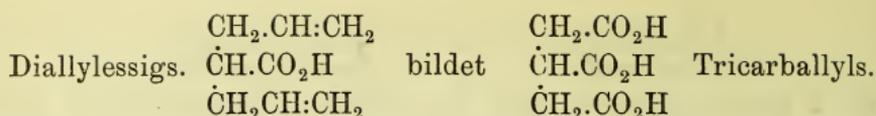
ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (s. S. 204). Aus der wässrigen Lösung des Salzes werden durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung Metallverbindungen gefällt.

Chlorpropiolsäure  $\text{C}_3\text{HClO}_2$  und Brompropiolsäure  $\text{C}_3\text{HBrO}_2$  sind als Baryumsalze aus Dichloracrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ , resp. aus Mucobromsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$  erhalten worden und werden leicht unter Entwicklung von Chlor- und Bromacetylen  $\text{C}_2\text{HBr}$  zersetzt.

Tetrolsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.C:C.CO}_2\text{H}$ , aus  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (S. 233) durch Kochen mit Kali, und aus Allylnatrium durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  (s. oben) erhalten, krystallisirt in Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind; schmilzt bei  $76^\circ$  und siedet bei  $203^\circ$ . Bei  $210^\circ$  zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

Sorbinsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_7\text{.CO}_2\text{H}$  findet sich neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*). Durch Destillation mit Schwefelsäure aus ihren Salzen abgeschieden (Ann. 110, 129), wird sie als ein Oel erhalten, das erst nach dem Erwärmen mit Kalihydrat fest wird. In kaltem Wasser fast unlöslich, krystallisirt sie aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei  $134,5^\circ$  und destillirt gegen  $228^\circ$  unter Zersetzung. Mit Brom verbindet sie sich zu den Bromiden  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_2$ , ersteres bei  $95^\circ$ , letzteres bei  $183^\circ$  schmelzend. Ihr Aethylester siedet bei  $195^\circ$ . Durch Natriumamalgam wird sie in Hydro-sorbinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  übergeführt, — eine schweissartig riechende Flüssigkeit, die bei  $208^\circ$  siedet und mit Kali geschmolzen in Essigsäure und Buttersäure gespalten wird.

Diallylessigsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CH.CO}_2\text{H}$ , aus Diallylacetessigester und aus Diallylmalonsäure (s. S. 229), bildet eine bei  $221^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballylsäure oxydirt:

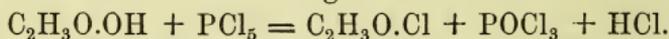


Undecolsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  aus Undecylensäurebromid (S. 236) schmilzt bei  $59,5^\circ$ . Palmitolsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , isomer mit der Leinölsäure (S. 237), entsteht aus dem Bromid der Hypogaeasäure und Gaidinsäure (S. 236) und schmilzt bei  $42^\circ$ . Stearolsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  aus Oel-säure- und Elaïdinsäurebromid schmilzt bei  $48^\circ$ . Behenolsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$  aus Erucasäure- und Brassidinsäure-bromid schmilzt bei  $57,5^\circ$ . Die 3 letzteren Säuren nehmen beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure eigenthümlicher Weise 2 Atome Sauerstoff auf und bilden die einbasischen Säuren: Palmitoxylsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$ , Stearoxylsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$  und Behenoxylsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , welche bei  $67^\circ$ , resp.  $86^\circ$  und  $90^\circ$  schmelzen.

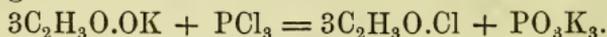
### Haloidanhydride der Säuren.

Unter Haloidanhydriden der Säuren versteht man die Derivate, welche durch Ersetzung der Hydroxylgruppe der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradicale (s. S. 205). Ihre allgemeine Bildungsmethode besteht in der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Säuren oder ihre Salze, — in ganz analoger Weise wie die Alkylhaloide aus den Alkoholen gebildet werden (v. S. 75).

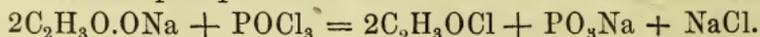
Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säuren sehr energisch ein:



Man trennt das Reaktionsgemenge durch fractionirte Destillation. Zweckmässiger ist es, mit Phosphortrichlorid auf die Alkalisalze der Säuren oder die freien Säuren einzuwirken, wobei Erwärmung nöthig ist:



Man erhält dann direct im Destillat reines Säurechlorid, während phosphorigsaures Salz zurückbleibt. Oder man lässt Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf das trockene Alkalisalz (2 Mol.) einwirken, wobei metaphosphorsaures Salz zurückbleibt:

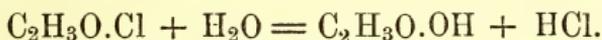


Bei überschüssigem Salz entstehen zugleich, durch Einwirkung des Säurechlorides auf das Salz, Säureanhydride (S. 243).

Die Bromverbindungen des Phosphors wirken in ganz ähnlicher Weise. Anstatt fertigen Bromphosphors kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom anwenden. (s. S. 77). Die Jodide der Säureradicale können nicht durch Einwirkung von Jodphosphor aus den Säuren gewonnen werden, wohl aber aus den Säureanhydriden.

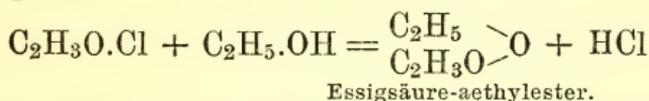
Eine interessante Bildungsweise von Säurebromiden besteht in der Einwirkung von Luft auf gewisse Bromderivate der Alkylene, wobei letztere direct Sauerstoff aufnehmen. So entsteht aus  $\text{CBr}_2\cdot\text{CH}_2$  Bromacetylbromid  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{COBr}$ , aus  $\text{CBr}_2\cdot\text{CHBr}$  Dibromacetylbromid  $\text{CBr}_2\text{H}\cdot\text{COBr}$  (v. S. 81 u. Ber. 12, 2247 u. 13, 1980).

Die Haloidanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an der Luft rauchen, indem sie in Säuren und Halogenwasserstoff zersetzt werden. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich sogleich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Säuren:



Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entstehende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper. Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder Ester:



Bei der Einwirkung auf Salze der Säuren entstehen die Anhydride der Säuren; mit Ammoniak entstehen die Säureamide.

Durch Natriumamalgam oder besser Natrium können die Säurechloride in Aldehyde und Alkohole übergeführt werden (s. S. 107). Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen Ketone und tertiäre Alkohole (S. 195 u. 106).

**Acetylchlorid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$  bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Phosphorsäureanhydrid auf Essigsäure, und bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei  $55^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,130 bei  $0^\circ$ . Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch.

Zur Darstellung bringt man in eine tubulirte Retorte 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  und giesst allmählig durch den Tubulus wasserfreie Essigsäure hinzu. Nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung erwärmt man und fractionirt das Destillat. Zweckmässiger nimmt man ein Gemenge von Essigsäure (3 Th.) und  $\text{PCl}_3$  (2 Th.) und destillirt vorsichtig über. Oder man erwärmt  $\text{POCl}_3$  (2 Mol.) mit Essigsäure (3 Mol.) so lange noch  $\text{HCl}$  entweicht und destillirt (Ann. 175, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trockenes Natriumacetat.

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetylchlorid entstehen die Substitutionsproducte:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO.Cl}$  bei  $106^\circ$  siedend,  $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O.Cl}$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.Cl}$ , das bei  $118^\circ$  siedet. Dieselben entstehen auch aus den substituirten Essigsäuren bei Einwirkung von Chlorphosphor. Monobromacetylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO.Cl}$  siedet bei  $134^\circ$ .

Acetylbromid  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OBr}$  siedet bei  $81^\circ$  und giebt mit Brom Substitutionsproducte. Monochloracetylbromid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO.Br}$ , aus Monochloressigsäure, siedet bei  $134^\circ$ .

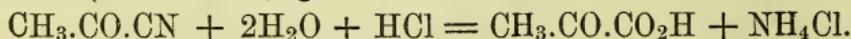
Acetyljodid  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OJ}$  durch Einwirkung von J und Phosphor auf Essigsäureanhydrid erhalten, siedet bei  $108^\circ$  und färbt sich leicht durch Ausscheidung von Jod braun.

Propionylchlorid  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COCl}$  siedet bei  $80^\circ$ , das Bromid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.Br}$  bei  $97^\circ$ , das Jodid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.J}$  bei  $127^\circ$ .

Butyrylchlorid  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O.Cl}$ , aus normaler Buttersäure, siedet bei  $101^\circ$ . Durch Einwirkung von Natriumamalgam ist aus ihm normaler Butylalkohol erhalten worden. Isobutyrylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.COCl}$  siedet bei  $92^\circ$ .

Isovalerylchlorid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O.Cl}$ , aus Isovaleriansäure, siedet bei  $115^\circ$ .

Erhitzt man die Chloride der Säureradicale mit Cyansilber, so entstehen die Cyanide der Säureradicale, wie Acetylcyanid  $\text{CH}_3\text{.CO.CN}$ . Dieselben werden durch Wasser oder Alkalien leicht in die componirende Säure und in Cyanwasserstoff gespalten:  $\text{CH}_3\text{.CO.CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{.CO.OH} + \text{CNH}$ . Dagegen erleiden sie durch conc. Salzsäure eine ähnliche Umwandlung wie die Alkylcyanide (s. S. 203), indem Carboxylverbindungen der Säureradicale — die sog. Keton-säuren (siehe diese) gebildet werden:

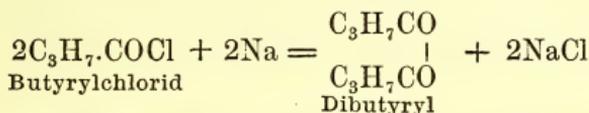


Acetylcyanid  $\text{CH}_3\text{.CO.CN}$  bildet eine bei  $93^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren, oder bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natrium sich in eine polymere krystallinische Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.CN})_2$ , Diacetylcyanid, umwandelt, welche bei

69° schmilzt und bei 208° siedet. Mit conc. Salzsäure bildet es Brenztraubensäure.

Propionylcyanid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO.CN}$ , aus Propionylchlorid, siedet bei 108—110°. Butyrylcyanid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO.CN}$  siedet bei 133—137°; Isobutyrylcyanid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO.CN}$  bei 117—120°. Alle drei polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden.

Die freien Säureradicale sind gleich allen einwerthigen Gruppen in freiem Zustande nicht existenzfähig; werden sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden so vermögen sie sich zu verdoppeln zu Verbindungen, welche als Doppelketone oder Diketone aufzufassen sind. Diese Verdoppelung findet zuweilen bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf die Chloride der Säureradicale statt:

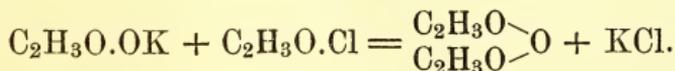


Die Reaction ist jedoch meist nur sehr unvollständig und die entstehenden Diketone der Fettreihe sind leicht veränderlich und wenig charakterisirt (Ber. 12, 315). Das Dibutyryl  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO.CO.C}_3\text{H}_7$  bildet ein gegen 250° siedendes Oel. Diisovaleryl  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO.CO.C}_4\text{H}_9$ , aus Isovalerylchlorid, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Beständiger sind die Derivate der Benzolreihe (vergl. Dibenzoyl).

### Säureanhydride und Hyperoxyde.

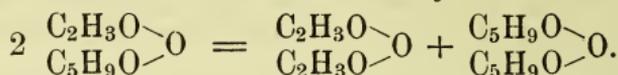
Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradicale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradicale — den Aethern. Dieselben können aber nicht durch directe Entziehung von Wasser aus den Säuren gewonnen werden; durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  entstehen zwar Anhydride, aber nur in sehr geringer Menge. Man gewinnt sie nach folgenden allgemeinen Methoden:

1) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze der Säuren:



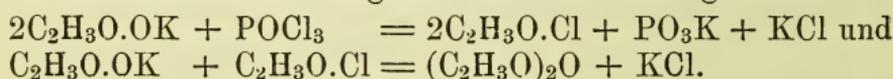
Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radicale

enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit 2 ungleichen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:

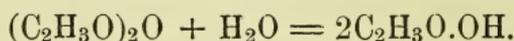


Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct durch Extraction mittelst Aether ab.

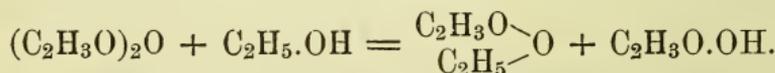
2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Die Reaction ist wesentlich dieselbe, wie in ersterem Fall; das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein:



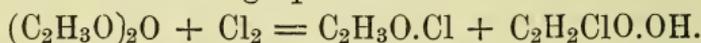
Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaction, die in Alkohol und Aether löslich sind. Durch Wasser werden sie in die componirenden freien Säuren zerlegt:



Mit Alkoholen bilden sie Ester der Säuren (S. 246):



Durch Einwirkung von Chlor werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren gespalten:



Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff zerfallen sie in Säurechlorid und freie Säure:  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}.$

In gleicher Weise wirken HBr und HJ. Da die Wärmetönung bei dieser Reaction positiv ist, so eignet sich die umgekehrte Reaction (Einwirkung von Säurechlorid auf die Säure) meist nicht zur Darstellung von Anhydriden.

Essigsäureanhydrid  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$  ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei  $137^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,073 bei  $20^\circ$ .

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit Phosphoroxychlorid (1 Th.); oder

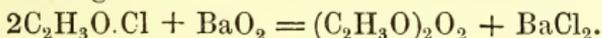
zweckmässiger, gleiche Gewichtstheile des Salzes und Acetylchlorid. Das Destillat wird nochmals über Natriumacetat destillirt, um es völlig vom Chlorid zu befreien.

Durch Natriumamalgam wird das Anhydrid in Aldehyd und dann in Alkohol verwandelt (v. S. 107).

Propionsäure-anhydrid ( $C_3H_5O$ )<sub>2</sub>O siedet bei 168°. Buttersäure-anhydrid ( $C_4H_7O$ )<sub>2</sub>O siedet gegen 190°; sp. Gew. 0,978 bei 12,5°. Isovaleriansäure-anhydrid ( $C_5H_9O$ )<sub>2</sub>O siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 215°; spec. Gew. 0,934 bei 15°. Es riecht äpfelartig.

Die höheren Anhydride sind nicht unzersetzt flüchtig. Caprylsäure-anhydrid ( $C_8H_{15}O$ )<sub>2</sub>O schmilzt bei etwa 0°. Myristinsäure-anhydrid ( $C_{14}H_{27}O$ )<sub>2</sub>O bildet eine fettartige Masse, die bei 54° schmilzt.

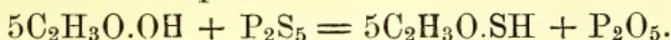
Die Hyperoxyde der Säureradiale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride mit Baryumhyperoxyd in ätherischer Lösung:



Acetylhyperoxyd ist eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ-Lösung aus und entfärbt Indigolösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt, unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

### Thiosäuren und Thioanhydride.

Die Thiosäuren, wie Thioessigsäure  $CH_3.CO.SH$ , entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 129) und entstehen nach analogen Methoden: durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat KSH und durch Erhitzen der Säuren mit Phosphorsulfid:



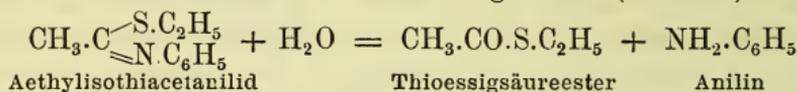
In ähnlicher Weise werden aus den Säureanhydriden die Thioanhydride gebildet.

Die Thiosäuren sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, die in Wasser schwerer löslich sind und niedriger sieden als die entsprechenden Sauerstoffsäuren. Gleich letzteren bilden sie Salze und Ester. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in  $SH_2$  und Fettsäuren. Die Thioanhydride werden durch Wasser allmählich in Thiosäure und Oxysäure zersetzt.

Die Ester der Thiosäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloiden, und durch Zusammenwirkung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden:



Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet (s. S. 255):

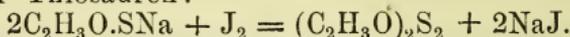


Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

Thioessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.SH}$ , Thiaccetsäure, ist eine farblose, bei  $93^\circ$  siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,074 bei  $10^\circ$ . Sie riecht nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das Bleisalz  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O.S})_2\text{Pb}$  krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei. Der Aethylester  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.S.C}_2\text{H}_5$  siedet bei  $115^\circ$ .

Acetylsulfid  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}$  ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei  $121^\circ$  siedet. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt.

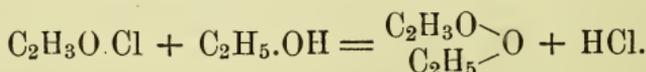
Acetyldisulfid  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}_2$  entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid, oder durch Einwirkung von Jod auf die Salze der Thiosäuren:



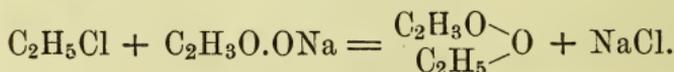
### Ester der Carbonsäuren.

Die Ester der organischen Säuren sind denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (v. S. 136) und entstehen nach analogen Methoden:

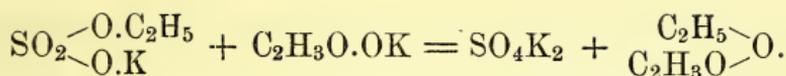
1) Durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkohole oder die Alkoholate:



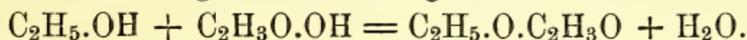
2) Durch Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradicale auf die Salze der Säuren:



3) Durch trockene Destillation eines Gemenges der Alkalisalze der Fettsäuren mit aetherschweifelsauren Salzen (S. 140):



4) Durch directe Zusammenwirkung von Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

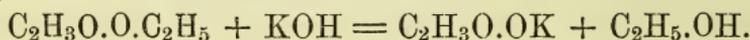


Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 137) nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine sehr geringe ist, und daher nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen, die Reaction auch in umgekehrter Weise verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch mehr Wasser in Säure und Alkohol zerlegt, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure in Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester umgewandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die Reactionsproducte dem Gemenge beständig entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation (wenn der Ester leicht flüchtig ist) oder durch Binden des entstandenen Wassers mittelst Schwefelsäure oder HCl, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird. Practisch ergeben sich hieraus folgende Verfahren zur Darstellung der Ester. Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. Oder (bei schwer flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihre Salze in überschüssigem Alkohol (oder den Alkohol in der Säure), leitet beim Erwärmen HCl-Gas ein, verdunstet den überschüssigen Alkohol im Wasserbade und fällt mittelst Wasser den Ester. Die Nitrile der Säuren können direct in Ester übergeführt werden, indem man sie in Alkohol löst und HCl einleitet oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt (v. S. 203).

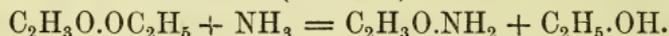
Ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung, welche

für die chemische Dynamik von Bedeutung sind, wurden von Berthelot angestellt. Er fand, dass die Reaction durch Erhitzen sehr beschleunigt wird, dass aber stets eine Grenze der Esterbildung stattfindet, welche gleich ist der Grenze der umgekehrten Umsetzung der Ester durch Wasser. Dieser Grenzzustand ist unabhängig von der Schnelligkeit der Reaction und von der Temperatur, ist aber beeinflusst durch die relativen Mengen, wie auch durch die Natur des Alkohols und der Säure. Die Schnelligkeit der Esterbildung ist nach Berthelot bei den primären Grenzalkoholen nahe dieselbe, der Grenzwert der Umwandlung beträgt gegen 66% des Gemenges (bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure). Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction) proportional sind dem Product der reagirenden Massen, deren Menge beständig abnimmt, stellt Berthelot eine Formel auf (Ann. chim. phys. 1862), nach welcher die Reactions geschwindigkeit in jedem Zeitmomente und der Grenzwert berechnet werden kann. Eine ähnliche Formel ist von van't Hoff abgeleitet worden (Ber. 10, 669); dieselbe gilt nach Guldberg-Waage und Thomsen für alle begrenzten Reactionen (ibid. 10, 1023). In neuerer Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von Menschutkin auf die verschiedenen homologen Reihen der Säuren und Alkohole ausgedehnt worden (Ann. 195, 334 u. 197, 193).

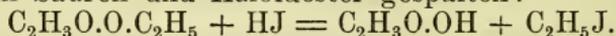
Die Ester der Fettsäuren sind meist flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber meist unlöslich sind. Durch Erhitzen mit Wasser werden sie theilweise in Alkohol und Säure gespalten. Schneller und vollständig findet diese Zerlegung (Verseifung) beim Erwärmen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung statt:



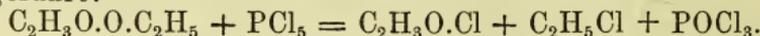
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester werden diese in Amide verwandelt (s. S. 252):



Beim Erhitzen mit den Haloidwasserstoffsäuren über 100° werden die Ester in Säuren und Haloidester gespalten:



Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  wird der extraradicale Sauerstoff durch Chlor ersetzt und beide Radicale in Haloidverbindungen übergeführt:



Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der Fettsäureester siehe Ber. 14, 1274.

Die Ester der Fettsäuren besitzen meist einen angenehmen Fruchtgeruch, werden fabrikmässig dargestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzen; durch Mengung verschiedener Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen. Die höheren Fettsäureester finden sich in den natürlichen Wachsorten.

#### Ester der Ameisensäure.

Ameisensäure-methylester  $\text{CHO}_2\text{CH}_3$  wird durch Destillation von ameisen-saurem Natrium mit methylschwefelsaurem Natrium gewonnen, oder vortheilhafter, indem man auf ameisen-sauren Kalk (10 Th.) mit HCl-Gas gesättigten Methylalkohol (13 Th.) allmählich zufließen lässt und destillirt. Eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $32^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,979 bei  $15^\circ$ . Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht Perchlorameisensäuremethylester  $\text{CClO}_2\text{CCl}_3$ , eine bei  $180\text{--}185^\circ$  siedende Flüssigkeit; beim Leiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zerfällt er in Chlorkohlenoxyd:  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2 = 2\text{COCl}_2$ .

Der Aethylester  $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ist eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit, die bei  $54,4^\circ$  siedet und in 10 Th. Wasser löslich ist; sp. Gewicht 0,944 bei  $0^\circ$ . Zu seiner Darstellung destillirt man ein Gemenge von trockenem ameisen-saurem Natrium (7 Th.), Schwefelsäure (10 Th.) und 90 % Alkohol (6 Th.). Zweckmässiger erhitzt man ein Gemenge von Oxalsäure, Glycerin und Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört, und destillirt dann den Ester ab; es bildet sich hierbei zuerst Ameisensäure-glycerinester (v. S. 209), der dann durch den Alkohol zersetzt wird.

Der Ameisensäureaethylester dient zur Fabrikation von künstlichem Rum und Arrak.

Der Propylester  $\text{CHO}_2\text{C}_3\text{H}_7$  siedet bei  $82^\circ$ . Der Isoamylester  $\text{CHO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$  riecht obstartig und siedet bei  $112^\circ$ ; sp. Gew. 0,894 bei  $0^\circ$ .

Der Allylester  $\text{CHO}_2\text{C}_3\text{H}_5$  entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin und siedet bei  $82\text{--}83^\circ$  (v. S. 123).

#### Ester der Essigsäure.

Essigsäure-methylester  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_3$  findet sich im rohen Holzgeiste, siedet bei  $57,5^\circ$ ; sp. Gew. 0,956 bei  $0^\circ$ . Bei der Einwirkung von Chlor wird zuerst das Alkoholradical substituirt:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  siedet bei  $150^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CHCl}_2$  siedet bei  $148^\circ$ .

Der Aethylester  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Essigester, ist eine erfrischend riechende Flüssigkeit, die bei  $77^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,898 bei  $15^\circ$ . Löst sich in 14 Th. Wasser und zerfällt leicht in Essig-

säure und Alkohol. Man gewinnt ihn am besten, indem man ein Gemenge von 100 Cc. Schwefelsäure mit 100 Cc. Alkohol auf  $140^{\circ}$  erhitzt und allmählich das Gemenge von 1 Liter Alkohol ( $95^{\circ}$ ) mit 1 Liter Essigsäure zufließen lässt. Das Destillat wird mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium geschüttelt (um ihm allen Alkohol zu entziehen), der Aether abgehoben, über Chlorcalcium völlig entwässert und rectificirt.

Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte des Alkoholradicals. Natrium löst sich im wasserfreien Ester zu Natriumacetessigsäureester.

Der Propylester  $C_2H_5O_2.C_3H_7$  siedet bei  $101^{\circ}$ ; sp. Gew. 0,895 bei  $15^{\circ}$ . Der Isopropylester siedet bei  $91^{\circ}$ .

Der Butylester  $C_2H_5O_2.C_4H_9$ , aus normalem Butylalkohol, siedet bei  $124^{\circ}$ . Der Ester des primären Isobutylalkohols siedet bei  $116^{\circ}$ . Der des secundären Alkohols bei  $111^{\circ}$ ; der des tertiären bei  $96^{\circ}$ .

Amylester  $C_2H_5O_2.C_5H_{11}$ . Der Ester des normalen Amylalkohols siedet bei  $148^{\circ}$ . Der des Propylmethylcarbinols siedet bei  $133^{\circ}$ ; der des Isopropylmethylcarbinols bei  $125^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $200^{\circ}$  in Amylen und Essigsäure. Der Essigsäureester des Gährungsamylalkohols siedet bei  $140^{\circ}$ ; besitzt in verdünnter alkoholischer Lösung einen Birnengeruch und findet als Birnöl (*pearoil*) Anwendung.

Essigsäure-hexylester  $C_2H_5O_2.C_6H_{13}$ , mit normaler Hexylgruppe, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*. Er riecht obstartig, siedet bei  $169-170^{\circ}$ . Der Octylester  $C_2H_5O_2.C_8H_{17}$  findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen und siedet bei  $207^{\circ}$ .

Essigsäure-allylester  $C_3H_5.O.C_2H_5O$  aus Allyljodid, siedet bei  $98-100^{\circ}$ .

### Ester der Propionsäure.

Propionsäure-aethylester  $C_3H_5O_2.C_2H_5$  siedet bei  $98^{\circ}$ . Der Propylester  $C_3H_5O_2.C_3H_7$  siedet bei  $122^{\circ}$ , der Isobutylester  $C_3H_5O_2.C_4H_9$  bei  $137^{\circ}$ , der Isoamylolester  $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$  bei  $160^{\circ}$  und riecht Ananas-ähnlich.

### Ester der Buttersäuren.

Buttersäure-methylester  $C_4H_7O_2.CH_3$  riecht nach Reinetten und siedet bei  $102^{\circ}$ . Der Aethylester  $C_4H_7O_2.C_2H_5$  siedet bei  $119^{\circ}$ , riecht ananasartig und findet zur künstlichen Rumfabrication Anwendung. Seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (*pineapple-oil*). Man bereitet ihn in der Technik durch Verseifen von Butter mit Natronlauge und Destillation des so erhaltenen Natriumsalzes mit Alkohol und Schwefelsäure.

Der Normalpropylester  $C_4H_7O_2.C_3H_7$  siedet bei  $142,7^\circ$ ; der Isopropylester  $C_4H_7O_2.C_3H_7$  bei  $128^\circ$ . Der Isobutylester  $C_4H_7O_2.C_4H_9$  siedet bei  $157^\circ$ . Der Isoamylester  $C_4H_7O_2.C_5H_{11}$  siedet bei  $178^\circ$  und riecht nach Birnen. Der Hexylester und Octylester sind im Oel der Heracleumarten enthalten (S. 250).

Isobuttersäure-aethylester  $C_4H_7O_2.C_2H_5$  siedet bei  $110^\circ$ .

Die Ester der höheren Säuren, wie auch der substituirten Säuren sind schon bei den letzteren erwähnt worden. Wir erwähnen hier noch:

Isovaleriansäure-isoamylester  $C_5H_9O_2.C_5H_{11}$  siedet bei  $196^\circ$  und wird durch directe Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnen. Er riecht stark nach Aepfeln und findet als Apfelöl (*apple-oil*) Anwendung.

Die zusammengesetzten Ester mit hohem Moleculargewicht sind fest und nicht unzersetzt destillirbar. So schmilzt Essigsäure-cetylester  $C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$  bei  $18,5^\circ$ ; Palmitinsäure-aethylester  $C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$  bei  $24^\circ$ ; Stearinsäure-aethylester  $C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$  bei  $34^\circ$ . Man erhält diese Ester durch Auflösen der Säure in Alkohol, oder des Alkohols in der Säure und Sättigen mit Chlorwasserstoff (v. S. 247).

Einige höhere Ester kommen fertig gebildet in den Wacharten und im Wallrath vor.

Der Wallrath (*Cetaceum, Sperma Ceti*) findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale (namentlich des *Physeter macrocephalus*) und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus Palmitinsäure-cetylester  $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$  und krystallisirt aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern, die bei  $49^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in Palmitinsäure und Cetylalkohol.

Das Chinesische Wachs besteht aus Cerotinsäure-ceryl-ester  $C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$ . Durch alkoholisches Kali wird er in Cerotinsäure und Cerylalkohol zerlegt.

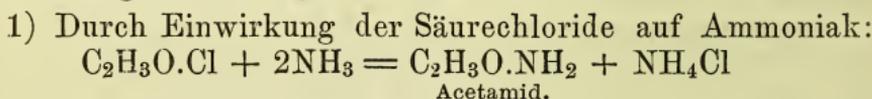
Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$  und Palmitinsäure-myricylester  $C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$ . Beim Kochen des Waxes mit Alkohol wird die Cerotinsäure extrahirt, während der Ester hinterbleibt.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Wacharten sind nur wenig untersucht.

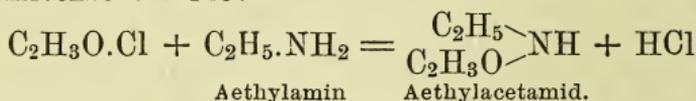
## Säureamide.

Die Säureamide entsprechen den Aminen der Alkoholradicale (S. 148). Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradiale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Amide.

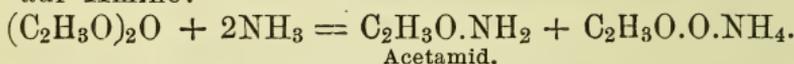
Die primären Amide entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen:



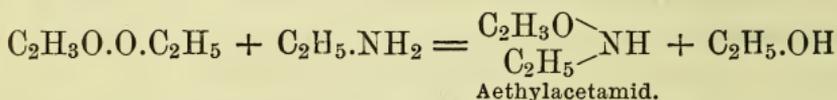
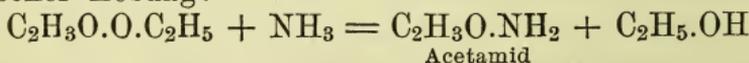
Wendet man statt des Ammoniaks Aminbasen an, so erhält man gemischte Amide:



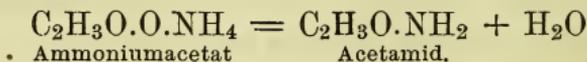
2) Durch Einwirkung der Säureanhydride auf Ammoniak oder auf Amine:



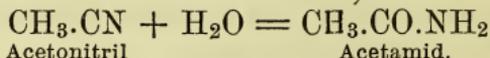
3) Durch Einwirkung von Ammoniak oder der Amine auf Säureester — eine sehr zweckmässige Reaction, die häufig schon in der Kälte stattfindet; am besten erhitzt man in alkoholischer Lösung:



4) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren. Es ist dies Verfahren besonders zur Darstellung der flüchtigen Amide geeignet. Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge der Natriumsalze mit Chlorammonium anwenden, wobei zuerst Ammoniumsalze gebildet werden:

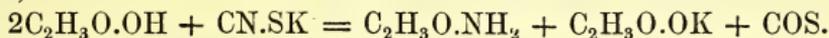


5) Durch Addition von 1 Mol. Wasser zu den Säurenitrilen (Cyaniden der Alkoholradicale):



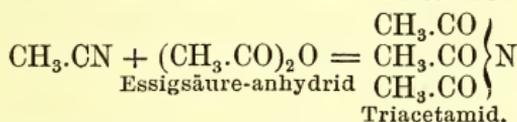
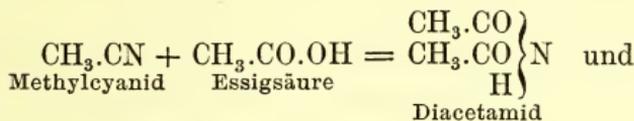
Man erzielt diese Umwandlung häufig durch Einwirkung von conc. Salzsäure in der Kälte, oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (Ber. 10, 1061).

6) Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:

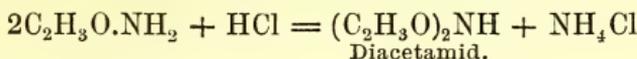


Zweckmässiger erhitzt man das Gemenge mit Schwefelsäure (Ann. 176, 7).

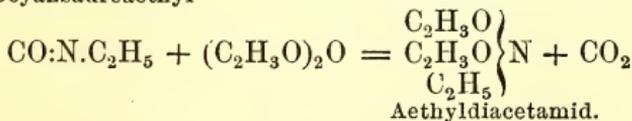
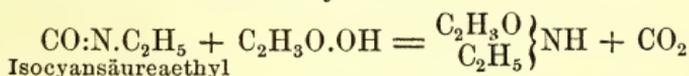
Die secundären und tertiären Amide lassen sich nicht nach diesen Methoden gewinnen; die Säurechloride wirken meist auf die primären Amide nicht ein. Sie entstehen beim Erhitzen der Alkylcyanide (der Nitrile) mit den Säureanhydriden oder Säuren auf 200°:



Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:

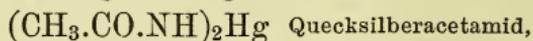


Gemischte Amide, welche zugleich Alkoholradicale enthalten, entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der gew. Isocyan säure-ester mit Säuren und Säureanhydriden:



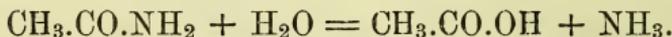
Die Säureamide sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden (wie  $C_2H_3O.NH_2.NO_3H$ ), welche indessen wenig beständig sind, da die basische Natur der Amidgruppe durch das Säureradical

stark abgeschwächt ist. Andererseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt ein Wasserstoffatom gegen wenig basische Metalle auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie

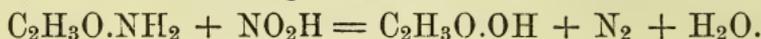


welche den Salzen der Isocyansäure  $\text{CO}:\text{NH}$  zu vergleichen sind.

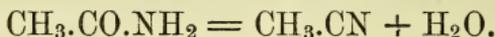
Die Bindung der Amidgruppe mit den Säureradicalen (der Gruppe  $\text{CO}$ ) ist nur eine schwache, im Vergleich zu der Bindung mit den Alkylen in den Aminen (S. 148). Die Säureamide zersetzen sich daher leicht in ihre Componenten. Es findet dies schon beim Erhitzen mit Wasser statt, leichter beim Kochen mit Alkalien oder Säuren:



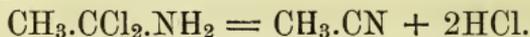
Aehnlich werden auch die primären Amide durch salpetrige Säure zersetzt (v. S. 151), wobei das Ammoniak unter Stickstoff- und Wasserbildung zerfällt:



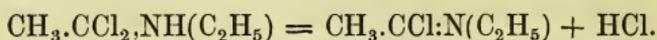
Beim Erwärmen mit Phosphorsäure-anhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in Nitrile (Cyanide der Alkoholradicale) über:



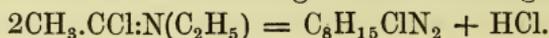
Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst eine Ersetzung des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Chloride, wie  $\text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{NH}_2$ , verlieren dann weiter beim Erwärmen zwei Molecüle  $\text{ClH}$  unter Bildung von Nitrilen:



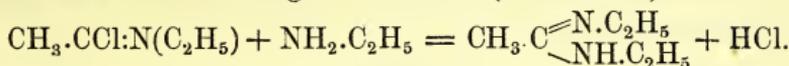
In den gemischten Amidn, welche in der Amidgruppe ausser dem Säureradical noch ein Alkoholradical enthalten, wird in gleicher Weise durch  $\text{PCl}_5$  Sauerstoff durch  $2\text{Cl}$  ersetzt. Die so entstehenden sog. Amidchloride spalten sehr leicht  $\text{HCl}$  ab und bilden die Imidchloride:



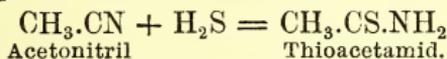
Die Imidchloride regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide  $\text{CH}_3.\text{CCl}:\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{HCl}$ . Beim Erwärmen aber verlieren sie  $\text{HCl}$  und geben chlorhaltige Basen:



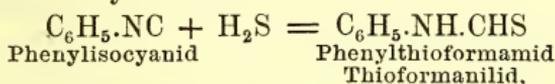
Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf die Imidchloride entstehen die sog. Amidine (siehe diese):



Thioamide der Säuren, wie Thioacetamid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  und Thiobenzamid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ; entstehen durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Säureamide (vgl. S. 245), und durch Addition von  $\text{H}_2\text{S}$  zu den Nitrilen:

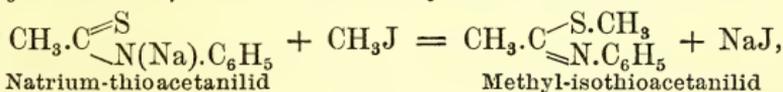


Phenylirte Thioamide, in denen Wasserstoff der Amidgruppe durch Phenyl  $\text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt ist, wie Thioacetanilid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entstehen aus den Aniliden (siehe diese) mittelst  $\text{P}_2\text{S}_5$ , und durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf die Amidchloride, Imidchloride und Amidine (vgl. Ber. II, 506). Die Thioanilide der Ameisensäure, Thioformanilide, entstehen auch durch Addition von  $\text{H}_2\text{S}$  zu den Isonitrilen oder Isocyaniden:



Die Thioamide gleichen den Amidn und werden leicht in Fettsäuren,  $\text{SH}_2$  und  $\text{NH}_3$  oder Amine gespalten. Sie zeigen einen mehr säureähnlichen Charakter als die Sauerstoffamide, lösen sich in Alkalien und geben leicht durch Vertretung von 1 H-Atom der Amidgruppe Metallderivate.

Wirkt man auf die Natriumverbindung des Thioacetanilids mit Alkyljodiden ein, so entstehen alkylierte Isothioacetanilide:



welche als Derivate des mit Thioacetamid isomeren, aber noch nicht im freien Zustande dargestellten sog. Isothioacetamides

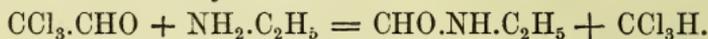
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{SH} \\ \text{=} \text{NH} \end{array}$  zu betrachten sind (Ber. 12, 1061 u. 13, 527). Durch

Einwirkung von Salzsäure werden die alkylierten Isothioacetanilide in Anilin und Ester der Thioessigsäure gespalten (s. S. 246).

**Formamid**  $\text{CHO} \cdot \text{NH}_2$ , das Amid der Ameisensäure, wird durch trockene Destillation von ameisen-saurem Ammonium oder von ameisen-sauren Salzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gewonnen; ferner durch Erhitzen von Ameisensäureestern mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$ . Es bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei  $192-195^\circ$  unter theil-

weiser Zersetzung siedet. Bei raschem Erhitzen zerfällt es in CO und NH<sub>3</sub>. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht aus ihm Cyanwasserstoff.

Aethylformamid CHO.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> entsteht aus Ameisensäureester und Aethylamin, und durch Destillation eines Gemenges von Chloral und Aethylamin:



Eine bei 199° siedende Flüssigkeit.

Acetamid C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.NH<sub>2</sub> wird durch Destillation eines Gemenges gleicher Molecüle von trockenem Natriumacetat und Salmiak gewonnen. Es krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 82—83° und siedet unzersetzt bei 222°. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird beim Kochen mit Alkalien und Säuren in Essigsäure und Ammoniak gespalten. Mit Säuren bildet Acetamid unbeständige Verbindungen, wie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO.NO<sub>3</sub>H und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub>.HCl. Kocht man die wässrige Lösung mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres auf und beim Erkalten krystallisirt Quecksilberacetamid (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.NH)<sub>2</sub>Hg aus.

Substituirte Acetamide werden aus den substituirtten Essigsäureestern durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak und Verdunsten bei gew. Temperatur gewonnen. Chloracetamid C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClO.NH<sub>2</sub> schmilzt bei 116° und siedet bei 224—225°. Dichloracetamid C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>O.NH<sub>2</sub> schmilzt bei 96° und siedet bei 233—234°. Trichloracetamid schmilzt bei 136° und siedet bei 238—239°.

Diacetamid (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>.NH, durch Erhitzen von Acetamid im HCl-Strom gewonnen (S. 253), bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 59° und siedet bei 210—215°.

Triacetamid (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>N, durch Erhitzen von Acetonitril (Methylcyanid) mit Essigsäureanhydrid auf 200° entstehend (S. 253), schmilzt bei 78—79°.

Die Amide der höheren Fettsäuren sind nur wenig untersucht.

Propionamid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O.NH<sub>2</sub> ist dem Acetamid ganz ähnlich, schmilzt bei 75° und siedet bei 210°.

Butyramid C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O.NH<sub>2</sub> krystallisirt in Blättern, die bei 115° schmelzen und bei 216° sieden.

Isovaleramid C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O.NH<sub>2</sub>, aus gew. Valeriansäure, sublimirt in Blättchen, die in Wasser löslich sind und bei 127° schmelzen.

Palmitinamid C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>O.NH<sub>2</sub> krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 93°. Man erhält

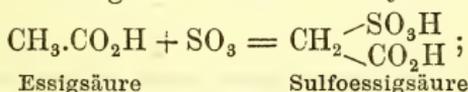
diese höheren Amide durch Verseifen der Fette mit alkoholischem Ammoniak, wobei die Glycérinester (die Fette) ebenso reagiren wie die Ester der einwerthigen Alkohole.

### Cyan-, Sulfo- und Amido-derivate der Säuren.

In den Säuren kann der Wasserstoff der Säureradicale, ähnlich wie in den Kohlenwasserstoffen, durch die einwerthigen Gruppen Sulfo  $\text{SO}_3\text{H}$ , Cyan  $\text{CN}$ , Amido  $\text{NH}_2$  vertreten werden. Die so entstehenden Derivate mit zwei Seitengruppen gehören schon zu den zweiwerthigen Verbindungen und werden theilweise bei den zweiwerthigen Alkoholen und Säuren betrachtet werden, zu deren Darstellung sie als Uebergangsglieder dienen. Wir erwähnen hier nur ihre allgemeinen Bildungsweisen.

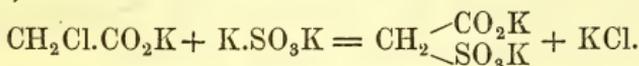
Die **Sulfoderivate** der einbasischen Säuren entsprechen ganz den Sulfoverbindungen der Alkoholradicale (S. 144) und entstehen nach ganz ähnlichen Methoden:

1) Durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Fettsäuren:

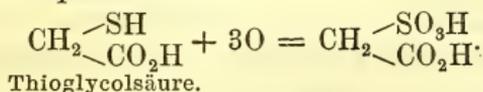


oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der Fettsäuren, wobei letztere zuerst in die Säuren übergeführt werden.

2) Durch Erhitzen der Salze der monosubstituirten Fettsäuren mit schwefligsauren Alkalisalzen in conc. wässriger Lösung (vergl. S. 143):

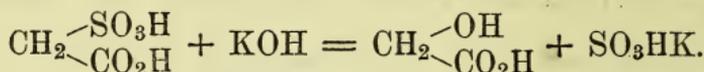


3) Durch Oxydation der den Oxyssäuren entsprechenden Thio- säuren mittelst Salpetersäure:



Wie aus den Formeln ersichtlich, sind diese Sulfosäuren zweibasische Säuren (gemischte Carbon- und Sulfosäuren), und entsprechen den Dicarbonsäuren, wie  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  — Malon- säure. Sie bilden meist krystallinische, in Wasser leicht

lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper. Ihre Salze sind meist gut krystallisirbar. Die Sulfogruppe ist in ihnen weniger fest gebunden als in den Sulfosäuren der Alkoholradicale; beim Kochen mit Alkalien werden sie in Oxysäuren übergeführt:

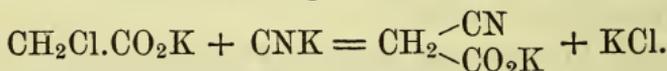


Sulfoessigsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_2.\text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  entsteht auch durch Oxydation von Isaethionsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$  durch Salpetersäure und wird aus dem leichtlöslichen Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden. Sie krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in zerfliesslichen Säulen, die gegen  $70^\circ$  schmelzen. Ihr Baryumsalz  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{CO}_2 \end{array} \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in Blättchen. Durch  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid  $\text{CHCl} \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{array}$ , welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure

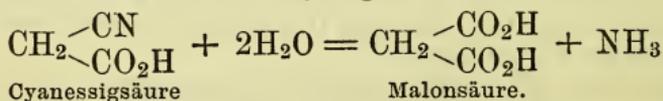
Thioglycolsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  bildet.

Die Sulfosäuren der höheren Fettsäuren sind nur wenig untersucht.

Die Cyanderivate der Fettsäuren entstehen beim Erhitzen der monohalogen-substituirtten Säuren (ihrer Salze oder Ester) mit Cyankalium in wässriger oder alkoholischer Lösung:



Sie krystallisiren meist nur schwierig und sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren gehen sie in zweibasische Säuren über (vergl. S. 203):



Cyameisensäure  $\text{CN}.\text{CO}_2\text{H}$  wird im Spättern als Cyankohlenensäure betrachtet werden.

Cyanessigsäure  $\text{CH}_2(\text{CN}).\text{CO}_2\text{H}$ , aus Monochloressigsäure, bildet eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Masse, die gegen  $80^\circ$  schmilzt und gegen  $165^\circ$  sich in  $\text{CO}_2$  und Acetonitril  $\text{CH}_3.\text{CN}$  spaltet. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren bildet sie Malonsäure.

Zur Darstellung kocht man Monochloressigsäureester (5 Th.) mit Cyankalium (6 Th.) und Wasser (24 Th.) oder Alkohol bis der Blausäuregeruch verschwunden ist. Alsdann neutralisirt man mit Schwefelsäure, dampft ein, übersättigt mit Schwefelsäure und entzieht die Cyanessigsäure durch Schütteln mit Aether.

$\alpha$ -Cyanpropionsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure bildet Isobernsteinsäure.  $\beta$ -Cyanpropionsäure  $\text{CH}_2(\text{CN})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  giebt gewöhnliche Bernsteinsäure.

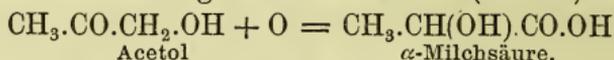
Die Amidosäuren, wie Amidoessigsäure  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , werden bei den zweiwerthigen Oxyssäuren (der Milchsäurereihe) abgehandelt werden, wo ihre Beziehungen deutlicher zum Ausdruck kommen.

Als Uebergangsglieder zu den zweiwerthigen Alkoholen und Säuren mögen hier die Keton-alkohole und Keton-säuren Stellung finden. Wie wir gesehen, werden die verschiedenen chemischen Körperfamilien durch besondere Atomgruppen charakterisirt, — die Alkohole durch die Hydroxylgruppe OH, die Aldehyde durch die Aldehydgruppe CHO, die Ketone durch die Ketongruppe CO, die Säuren durch die Carboxylgruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  etc. Diese charakteristischen Atomgruppen können nun *zugleich* in ein und demselben Molecül vorhanden sein, und geben so Veranlassung zur Entstehung von Körpern von gemischter Function, — von Aldehyd-alkoholen und Aldehydsäuren, von Keton-alkoholen und Keton-säuren etc., — Körper, welche die specifischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich aufweisen.

### K e t o n - a l k o h o l e .

1) Acetylcarbinol  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}_2\text{OH}$ , Acetonalkohol oder Acetol, ist nur in wässriger Lösung bekannt und entsteht aus Monobromaceton  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}_2\text{Br}$  durch Einwirkung von Silberoxyd oder Kaliumcarbonat. Die Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen schon in der Kälte (vgl. S. 183). Sein Acetylesther  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}_2\text{O}\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht aus Chloraceton  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}_2\text{Cl}$  beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol und bildet eine bei  $172^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,053 bei  $11^\circ$ , die in Wasser leicht löslich ist. Der Benzoylesther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\text{C}\text{O}\text{C}_2\text{H}_5$  schmilzt

bei 24°. Die Ester reduciren alkalische Kupferoxydlösung beim Erwärmen, unter Bildung von  $\alpha$ -Milchsäure (Ber. 13, 641 u. 2344):



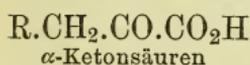
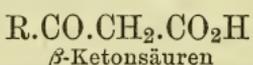
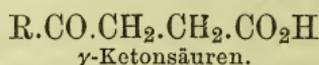
Acetol

 $\alpha$ -Milchsäure.

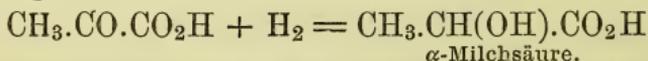
2) Diacetonalkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  entsteht aus Diacetonamin (S. 200) durch Einwirkung von salpetriger Säure. Eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,930 bei 25°, welche bei 164° siedet. Mit Schwefelsäure gemengt bildet er unter Abspaltung von Wasser Mesityloxyd (S. 200).

### Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der säurebildenden Carboxylgruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  noch die Ketongruppe  $\text{CO}$ , und zeigen daher den Charakter von Säuren als auch von Ketonen, mit allen denselben zukommenden specif. Eigenschaften (s. S. 259). Wir unterscheiden unter den Ketonsäuren, entsprechend der Bezeichnungsweise der mono- und disubstituirten Fettsäuren (v. S. 216 u. 218), die Gruppen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketonsäuren, welche sich durch verschiedene Eigenthümlichkeiten von einander unterscheiden:

 $\alpha$ -Ketonsäuren $\beta$ -Ketonsäuren $\gamma$ -Ketonsäuren.

Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Ketonsäuren sind im freien Zustande existenzfähig, während die  $\beta$ -Ketonsäuren nur als Ester bestehen können und bei ihrer Abscheidung sogleich Zersetzungen erleiden. Durch nascirenden Wasserstoff werden alle Ketonsäuren in die entsprechenden zweiwerthigen Oxysäuren verwandelt, indem die Ketongruppe in die secundäre Alkoholgruppe umgewandelt wird:

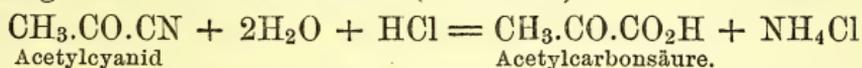
 $\alpha$ -Milchsäure.

Ihrer Ketonnatur entsprechend, vereinigen sie sich mit den primären Alkalisulfiten zu krystallinischen Verbindungen, aus welchen sie durch Alkalien oder Säuren wieder abgeschieden werden.

#### 1) $\alpha$ -Ketonsäuren $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H}$ .

In den  $\alpha$ -Ketonsäuren ist die Ketongruppe  $\text{CO}$  direct mit der säurebildenden Carboxylgruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  verbunden. Sie

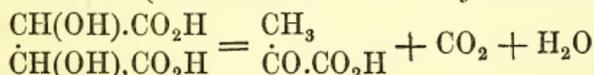
können als Verbindungen der Säureradiale mit Carboxyl aufgefasst werden, oder als Derivate der Ameisensäure  $\text{HCO.OH}$ , in welcher das an C gebundene Wasserstoffatom durch Säureradiale vertreten ist, — daher z. B. für die Säure  $\text{CH}_3.\text{CO.CO}_2\text{H}$  die Bezeichnungen Acetylcarbonsäure oder Acetylameisensäure. Die erstere Bezeichnungsweise entspricht auch ihrer allgemeinen synthetischen Bildungsmethode aus den Cyaniden der Säureradiale, welche durch Einwirkung von conc. Salzsäure in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können (v. S. 242):



Durch nascirenden Wasserstoff werden die  $\alpha$ -Ketonsäuren (ihre Ester) in  $\alpha$ -Oxysäuren verwandelt (s. oben).

1) Acetylcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CO.CO}_2\text{H}$ , Brenztraubensäure, ist zuerst durch Destillation von Traubensäure, Weinsäure und Glycerinsäure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (S. 218) beim Erhitzen mit Wasser und Silberoxyd; ferner aus Acetylcyanid mittelst conc. Salzsäure.

Zur Darstellung schmilzt man Weinsäure in einer eisernen Schale bis die Masse sich bräunt und aufschäumt, bringt die erkaltete Schmelze in eine geräumige Retorte und destillirt über freiem Feuer (Ann. 172, 142). Eine grössere Ausbeute (gegen 60 %) ergibt die Destillation von Weinsäure mit saurem schwefelsaurem Kalium (Ber. 14, 321). Die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure (Traubensäure und Glycerinsäure):



ist ganz analog den auf Seite 122 erwähnten Umlagerungen.

Die Brenztraubensäure bildet eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von Essigsäure-ähnlichem Geruch. Siedet bei  $165-170^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in  $\text{CO}_2$  und Brenzweinsäure ( $2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{CO}_2$ ). Leichter findet diese Umwandlung beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  statt. Die Brenztraubensäure ist einbasisch und bildet Salze, die meist schwer krystallisiren.

Beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit Wasser, oder wenn man die Säure aus ihren Salzen durch Mineral-

säuren ausscheidet, verwandelt sie sich in eine syrupförmige nicht flüchtige Modification, die beim Destilliren Brenzweinsäure bildet.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich die Brenztraubensäure, ähnlich den Ketonen, zu krystallinischen Verbindungen.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zn und Salzsäure, oder HJ-Säure) wird sie in gew.  $\alpha$ -Milchsäure  $\text{CH}_3\text{.CH(OH).CO}_2\text{H}$  übergeführt. Mit  $\text{PCl}_5$  bildet sie das Chlorid der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_3\text{.CCl}_2\text{.COCl}$  (S. 218). Mit CNH verbindet sie sich, gleich allen Ketonkörpern, zu einem Oxycyanide

$\text{CH}_3\text{.C(OH)}\begin{cases} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ , aus welchem  $\alpha$ -Oxyisobornsteinsäure gebildet wird. Aehnlich den Ketonen erleidet die Brenztraubensäure leicht Condensationen zu Benzolderivaten (v. S. 200); so entsteht beim Erhitzen mit Baryumhydrat Uvitinsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , durch Einwirkung von Ammoniak aber Uvitoninsäure — ein Derivat des Pyridins. Ferner bildet sie mit den Benzolkohlenwasserstoffen leicht Condensationsproducte (Ber. 14, 1595).

Mit Brom verbindet sich die Brenztraubensäure zu einem krystallinischen, wenig beständigen Additionsproduct  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2$ . Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf  $100^\circ$  entstehen Substitutionsproducte: Dibrombrenztraubensäure  $\text{CBr}_2\text{H.CO.CO}_2\text{H}$  krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in grossen rhomb. Tafeln, verliert an der Luft das Krystallwasser und schmilzt dann bei  $89^\circ$ . Tribrombrenztraubensäure  $\text{CBr}_3\text{.CO.CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CBr}_3\text{.C(OH)}_2\text{.CO}_2\text{H}$  entsteht auch durch Erhitzen von  $\alpha$ -Milchsäure mit Brom und Wasser, krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in glänzenden Blättchen, die bei  $100^\circ$  Wasser verlieren und dann bei  $90^\circ$  schmelzen. Durch Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak zerfällt sie in Bromoform  $\text{CBr}_3\text{H}$  und Oxalsäure.

2) Propionylcarbonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CO.CO}_2\text{H}$ , aus Propionylcyanid, ist der Brenztraubensäure sehr ähnlich, aber nur im luftverdünnten Raum destillirbar. Durch nasc. Wasserstoff wird sie in  $\alpha$ -Oxybuttersäure übergeführt.

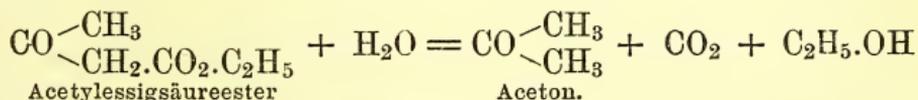
3) Butyrylcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{.CO.CO}_2\text{H}$ , aus Butyrylcyanid, siedet unter geringer Zersetzung bei  $180\text{--}185^\circ$  und wird leicht in Buttersäure zerlegt.

## 2) $\beta$ -Ketonsäuren.

Die  $\beta$ -Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem zweiten C-Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet,

verbunden ist (s. S. 260), sind nicht im freien Zustande, sondern nur in ihren Estern existenzfähig. Das niedrigste Glied dieser Säuren, die sog. Acetylessigsäure  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ , aus welcher die andern Säuren leicht abgeleitet werden können, kann als Essigsäure aufgefasst werden, in welcher 1 H-Atom der Methylgruppe durch Acetyl ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) ersetzt ist, oder als Aceton  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , in welchem ein H-Atom durch die Carboxylgruppe vertreten ist, — daher auch die Bezeichnung Acetoncarbonsäure.

Versucht man die Acetylessigsäure (oder ihre Homologen) aus ihren Estern durch Verseifen mittelst Alkalien oder Säuren abzuscheiden, so zerfällt sie in Aceton und Kohlensäure:



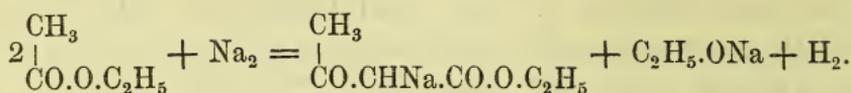
Die Ester der Acetylessigsäure besitzen eigenthümlicher Weise einen *säureähnlichen* Charakter; sie lösen sich in Alkalien und bilden salzartige Verbindungen, in denen ein H-Atom durch Metalle vertreten ist. Alle weiteren Reactionen beweisen, dass es der Wasserstoff der (an zwei CO-Gruppen gebundenen) Gruppe  $\text{CH}_2$  ist, welchem der Charakter eines Säurewasserstoffs zukommt. Die Constitution der Natriumverbindung (und der andern Salze) entspricht der Formel



Wir sehen hier einen ähnlichen Einfluss der negativen Gruppen CO auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff (in der Atomgruppierung  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ ), wie denjenigen der Nitrogruppe in den Nitroethanen (v. S. 92). Ein ganz gleiches Verhalten wie in den Acetessigsäureestern zeigt die Gruppe  $\text{CH}_2$  in den Estern der Malonsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}\cdot\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$  und in allen ähnlich constituirten Verbindungen.

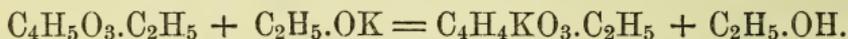
Die Natriumverbindungen der Acetylessigsäureester, welche die Stammsubstanzen zur Gewinnung der freien Ester und ihrer Derivate darstellen, entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureester. Die Reaction

verläuft (beim Essigsäureaethylester) wahrscheinlich nach der Gleichung:



Aus diesen Natriumverbindungen werden dann durch Säuren die freien Ester abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

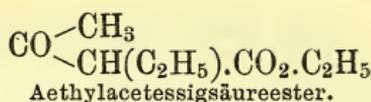
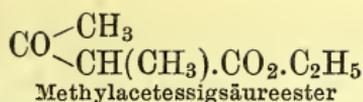
In reinem Zustande erhält man die Natrium- und Kaliumverbindungen aus den Acetessigsäureestern, indem man auf letztere mit Kalium und Natrium oder mit deren Alkoholaten (in aequivalenter Menge) einwirkt:



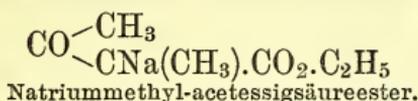
Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagiren alkalisch und zersetzen sich an der Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, ähnlich wie die freien Acetessigsäureester (s. oben). Durch verdünnte Säuren werden aus ihnen die freien Ester wieder abgeschieden. Löst man die Ester in Barytwasser, so werden die entsprechenden Baryumverbindungen gebildet, aus welchen durch doppelte Umsetzung Verbindungen der Schwermetalle erhalten werden können. Letztere entstehen auch direct aus den Acetessigsäureestern bei Einwirkung ammoniakalischer Lösungen von Metallsalzen (Ann. 188, 268).

Darstellung des Acetessigsäure-aethylesters. Man trägt in reinen Essigsäure-aethylester (100 Th.) allmählich metallisches Natrium (10 Th.) in kleinen Stücken ein, und unterstützt die Auflösung später durch Erwärmen im Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumacetessigester und Natriumaethylat. Die noch flüssige Masse versetzt man mit 50 Th. Essigsäure (von 50 %) und fügt noch etwa 50 Th. Wasser hinzu. Das über der wässrigen Lösung ausgeschiedene Oel wird abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt (Ann. 186, 214 u. 201, 143).

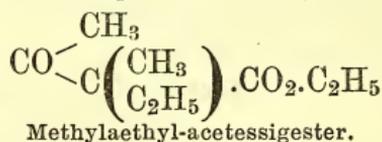
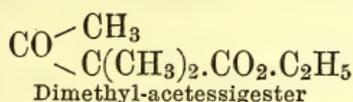
In den Natriumverbindungen der Acetessigsäureester kann das Natrium durch verschiedene einwerthige Radicale vertreten werden. So entstehen bei der Einwirkung der Alkyljodide (oder Bromide) unter Ausscheidung von NaJ die Verbindungen:



In diesen mono-alkyilirten Acetessigsäureestern kann bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat wiederum 1 H-Atom durch Natrium ersetzt werden:

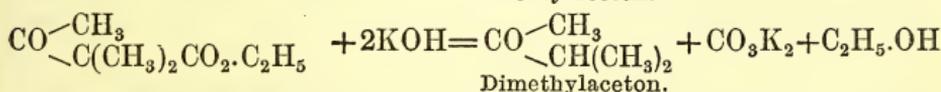
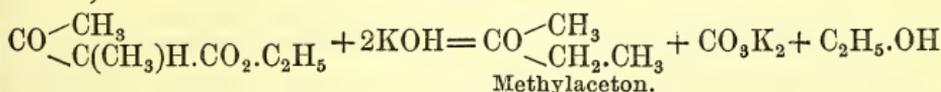


Lässt man auf diese Natriumverbindungen wiederum Alkyljodide einwirken, so wird eine zweite Alkylgruppe eingeführt, unter Bildung von dialkyilirten Acetessigsäureestern, wie

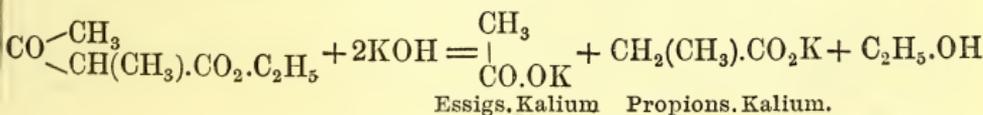


Zur Ausführung dieser Synthesen ist es nicht nöthig die reinen Natriumverbindungen darzustellen. Man fügt zu dem Acetessigester die (im 10fachen Volum absoluten Alkohols gelöste) äquivalente Natriummenge und dann das Alkyljodid hinzu. Will man noch ein zweites Alkyl einführen, so wirkt man abermals mit der äquivalenten Natriumalkoholatmenge und dem Alkyljodide ein (Ann. 192, 153).

Erhitzt man die mono- und dialkyilirten Acetessigester mit *verdünnten* wässerigen oder alkohol. Alkalien oder mit Barytwasser, so zerfallen sie, ähnlich wie die Acetessigsäureester (S. 263), unter Bildung von Ketonen (alkyilirten Acetonen):

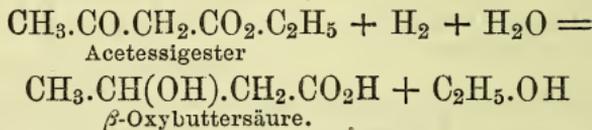


Zugleich findet noch eine andere Spaltung statt, bei welcher neben Essigsäure alkyilirte Essigsäuren, d. h. die höheren Fettsäuren (v. S. 204) gebildet werden:

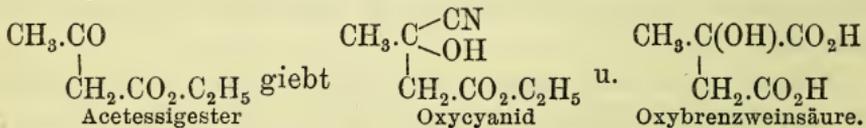


Beide Spaltungsreactionen (die Ketonspaltung und die Säurespaltung) verlaufen meistens gleichzeitig; bei Anwendung von verdünnter Kalilauge oder von Barytwasser überwiegt die Ketonspaltung, während durch sehr concentrirte alkohol. Kalilösung grösstentheils die Säurespaltung bewirkt wird (Ann. 190, 276). Beim Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure findet fast ausschliesslich die Ketonspaltung statt. Eine der Säurespaltung ähnliche Zersetzung erleiden die Acetessigester beim Erhitzen für sich auf etwa 250° oder mit alkoholfreiem Natriumaethylat, wobei anstatt Essigsäure Dehydracetsäure  $C_6H_8O_4$  gebildet wird.

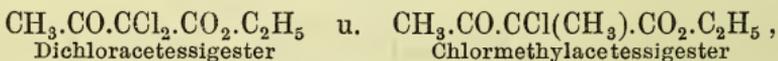
Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Acetylessigester, unter gleichzeitiger Verseifung, in die entsprechenden  $\beta$ -Oxysäuren (der Milchsäurereihe) übergeführt (v. S. 260):



Als Ketone verbinden sie sich ferner mit CNH zu Oxycyaniden (v. S. 196), aus denen durch Salzsäure Oxydicarbonsäuren gebildet werden:

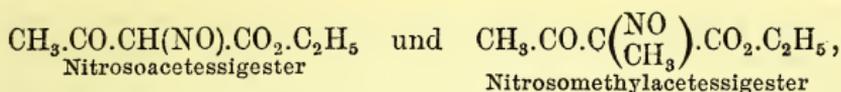


Wie durch Natrium kann in den Acetessigestern der Wasserstoff der Gruppe  $CO.CH_2.CO$  auch durch Chlor und Brom direct ersetzt werden. Die so entstehenden Producte, wie



erleiden durch Alkalien und Säuren eine ganz ähnliche Keton- und Säurespaltung wie die Acetessigester (s. oben). So entstehen aus Dichloracetessigester: Dichloraceton  $CH_3.CO.CHCl_2$  und Dichloressigsäure  $CHCl_2.CO_2H$ ; aus Chlormethylacetessigester entstehen das chlorirte Methylaethylketon  $CH_3.CO.CHCl.CH_3$  und  $\alpha$ -Chlorpropionsäure  $CH_3.CHCl.CO_2H$  etc.

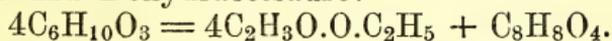
Ferner kann in den Acetessigestern ein H-Atom der Gruppe  $CH_2$  sehr leicht durch die Nitrosogruppe NO vertreten werden. Zur Gewinnung dieser Verbindungen löst man den Acetessigester in verdünnter Kalilauge (1 Mol. KOH), fügt Kaliumnitritlösung hinzu (1 Mol.  $NO_2K$ ) und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (Ber. 10, 2076). Diese Nitrosoverbindungen, wie



erleiden durch Alkalien eine ganz ähnliche Spaltung, wie die Acetessigester oder ihre Halogenderivate, unter Bildung von Nitrosoketonen und Nitrosfettsäuren (vgl. S. 198 u. 218).

Ferner sind die Acetessigester noch zu verschiedenen anderen Reactionen befähigt, bei denen ebenfalls die Gruppe  $\text{CH}_2$  in Wirkung kommt. So gehen sie mit den Diazokörpern der Benzolreihe Verbindungen ein (Ber. II, 692) und bilden mit Aldehyden Condensationsproducte (Ber. 14, 345).

**Acetessigsäure-aethylester**  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureaethylester entstehend (S. 264), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,0526 bei  $20^\circ$ , die bei  $180,8^\circ$  siedet und mit Wasserdämpfen leicht überdestillirt. Er ist in Wasser nur wenig löslich und reagirt neutral (der Methylester reagirt sauer). Durch Eisenchloridlösung wird er violett gefärbt. Die *Natrium*verbindung  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3$  krystallisirt in langen Nadeln und wird auch durch Erhitzen von Essigsäureaethylester mit Natriumaethylat erhalten:  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Das Kupfersalz  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu}$  wird als hellgrünes Pulver gefällt. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird der Ester in Aceton,  $\text{CO}_2$  und Alkohol gespalten. Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumaethylat auf  $230\text{--}250^\circ$  zerfällt er in Essigsäureaethylester und Dehydracetsäure:



Die so gebildete Dehydracetsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , deren Constitution noch unbekannt ist, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $108^\circ$  und siedet bei  $269^\circ$ . In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Sie reagirt sauer, bildet mit 1 Aeq. der Metalle Salze und scheint einbasisch zu sein.

Durch Natriumamalgam wird der Acetessigester in  $\beta$ -Oxybuttersäure übergeführt. Mit CNH bildet er ein Oxycyanid, aus welchem Oxybrenzweinsäure erhalten wird (S. 266). Durch  $\text{PCl}_5$  wird, wie in den Ketonen, der Sauerstoff der CO-Gruppe durch 2 Atome Chlor ersetzt; das so primär gebildete Chlorid  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{COCl}$  spaltet leicht HCl ab und giebt zwei Chlorcrotonsäuren (S. 233).

Beim Einleiten von Chlor in Acetessigester entsteht Dichloracetessigester  $\text{CH}_3\text{CO.CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei  $205\text{--}207^\circ$  siedet. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt er in  $\alpha$ -Dichloraceton  $\text{CH}_3\text{CO.CHCl}_2$ , Alkohol und  $\text{CO}_2$ ; durch Alkalien wird er in Essigsäure und Dichloressigsäure gespalten.

Nitroso-acetessigester  $\text{CH}_3\text{CO.CH(NO).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 266) ist in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, krystallisirt in grossen glänzenden Blättchen, die bei  $52\text{--}54^\circ$  schmelzen, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Er reagirt sauer, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, und wird durch Phenol und Schwefelsäure intensiv roth gefärbt (Nitrosoreaction, s. S. 154 u. 198). Durch Alkalien erleidet er leicht die Ketonspaltung und bildet Nitrosoaceton.

Methyl-acetessigsäure-aethylester  $\text{CO}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)\text{H} \end{array}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  ( $\alpha$ -Acetyl-propionsäureester), siedet bei  $186^\circ$ ; sp. Gew. 1,01 bei  $12^\circ$ . Wird durch Kalilauge leicht in Methylaceton,  $\text{CO}_2$  und Alkohol zerlegt. Mit Natriumaethylat bildet er Propionsäureester.

Dimethyl-acetessigsäureester  $\text{CO}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , ein in Wasser fast unlösliches Oel vom sp. Gew. 0,991 bei  $16^\circ$ ; siedet gegen  $190^\circ$ . Wird durch wässrige Kalilauge selbst beim Kochen nicht verändert; durch alkoh. Kalilauge aber oder durch Barytwasser zerfällt er in Dimethylaceton,  $\text{CO}_2$  und Alkohol. Mit Natriumaethylat erhitzt bildet er Isobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CO}_2\text{H}$ .

Aethyl-acetessigsäureester  $\text{CO}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  ist in Wasser schwer löslich, siedet bei  $195^\circ$ ; sp. Gew. 0,998 bei  $6^\circ$ . Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Zerfällt beim Kochen mit wässrigem Kali in Aethylaceton,  $\text{CO}_2$  und Alkohol; durch Natriumaethylat bildet er Normalbuttersäureester.

Diaethyl-acetessigsäureester  $\text{CO}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  ist in Wasser unlöslich und siedet bei  $210\text{--}212^\circ$ ; sp. Gew. 0,974 bei  $0^\circ$ . Wird durch wässrige Kalilauge nicht verändert; mit alk. Kali oder mit Barytwasser aber bildet er Diaethylketon  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Mit Natriumaethylat entsteht Diaethyllessigsäure.

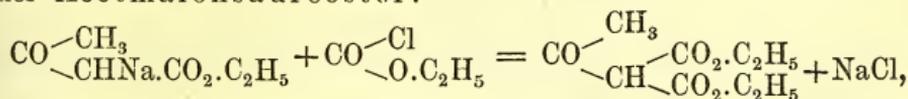
Methylaethyl-acetessigester  $\text{CO}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  siedet bei  $198^\circ$ . Giebt durch Spaltung Methylaethylaceton und Methylaethyllessigsäure (S. 223).

Allylacetessigester  $\text{CO}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5) \end{array}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ , durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriumacetessigester, siedet bei  $206^\circ$ ;

sp. Gew. 0,982 bei 17,5°. Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Giebt durch Spaltung Allylacetone und Allylessigsäure (S. 235). Durch Natriumamalgam entsteht eine Allyloxybuttersäure. Durch weitere Einführung von Allyl entsteht der Diallyl-acetessigester  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---CH}_3 \\ \text{---C(C}_3\text{H}_5)_2 \end{array} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , welcher bei 206° siedet und durch Spaltung Diallylacetone und Diallylessigsäure (S. 239) bildet.

In ähnlicher Weise sind durch Einwirkung von Propyljodid, Isopropyljodid, Isobutyljodid, Amyljodid, Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  höhere Acetessigsäureester, und aus ihnen durch Spaltung höhere Ketone und Fettsäuren, durch Addition von  $\text{H}_2$  höhere Oxysäuren erhalten worden.

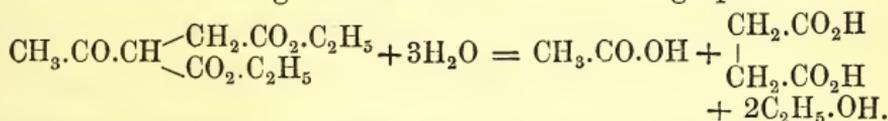
In ähnlicher Weise wie die Alkyle können in die Acetessigsäureester auch Säurereste eingeführt werden. So entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetessigester der Acetmalonsäureester:



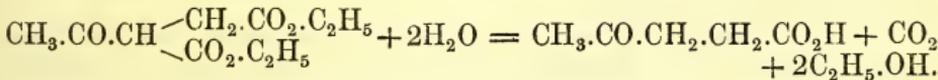
eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 237—240° siedet.

Durch Einwirkung von Chloressigsäureester  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  auf Natriumacetessigsäureester entsteht der

Acetbernsteinsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{---CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , eine bei 254—256° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von conc. wässriger oder alkoh. Kalilösung wird er grösstentheils in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten:

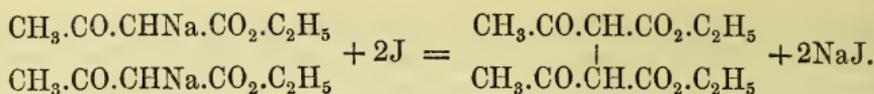


Durch Einwirkung von Barytwasser dagegen erleidet er die Ketonzersetzung (S. 265): Kohlensäure wird abgespalten und eine Ketonsäure, die  $\beta$ -Acetylpropionsäure (S. 271) gebildet:



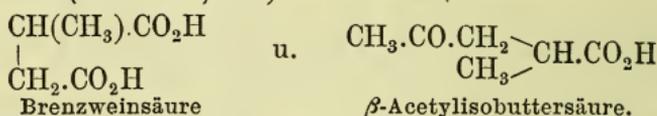
Beide Spaltungsreactionen verlaufen beim Acetbernsteinsäureester (wie auch bei den höhern Acetdicarbonsäureestern) gleichzeitig, ähnlich wie bei den Acetmonocarbonsäuren (S. 266); bei Anwendung von verdünnten Alkalilösungen überwiegt die Ketonspaltung, bei conc. Lösungen aber die Säurespaltung (Ann. 206, 308).

Wirkt man auf Natriumacetessigester mit Jod ein, so entsteht Diacetyl-bernsteinsäureester  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ :

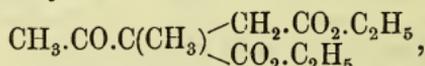


Ein krystallinischer Körper, der bei 78° schmilzt. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bildet er Carbopyrotritarsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ , eine einbasische Säure, welche bei 230° schmilzt und beim weiteren Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Pyrotritarsäure oder Uvinsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  zerfällt (Ann. 201, 141). Dieselbe entsteht auch bei der Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure) und durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Barythydrat. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 135° und bildet mit Aetzkali geschmolzen Benzoësäure.

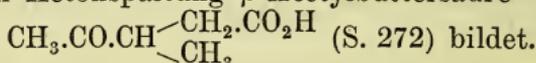
In ähnlicher Weise wie der Acetbernsteinsäureester entsteht aus Acetessigsäureester durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  der Acetylmethylbernsteinsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  (bei 258° siedend), welcher durch Säurespaltung Methylbernsteinsäure (gew. Brenzweinsäure), durch Ketonspaltung aber  $\beta$ -Acetylisobuttersäure (S. 272) bildet (Ann. 206, 314):



Durch Methylierung von Acetbernsteinsäureester entsteht der isomere Acetylmethyl-bernsteinsäureester ( $\alpha$ )



welcher durch Ketonspaltung  $\beta$ -Acetylbuttersäure

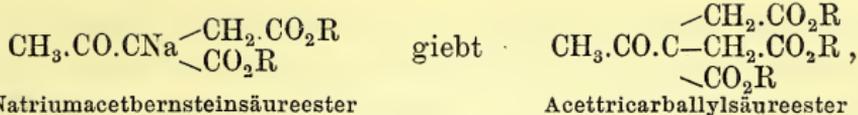


Durch weitere Methylierung des Methylacetbernsteinsäureesters entsteht Dimethyl-acetbernsteinsäureester und daraus die symmet. Dimethylbernsteinsäure. Aehnlich sind auch aethylirte Bernsteinsäuren erhalten worden.

Durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureester auf Natriumacetessigsäureester entsteht der Acetglutarsäureester und daraus Glutarsäure, d. h. normale Brenzweinsäure.

In ähnlicher Weise lassen sich zahlreiche andere zweibasische Säuren gewinnen.

Wirkt man auf die Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureesters wiederum mit Chloressigsäureester ein, so entsteht Acetricarballylsäureester:



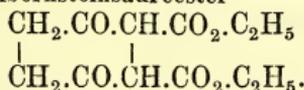
Natriumacetbernsteinsäureester

Acettricarballylsäureester

welcher durch Säurespaltung Essigsäure und Tricarballylsäure  
 $\begin{matrix} \text{---CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH---CO}_2\text{H} \\ \text{---CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  bildet.

Wie durch Einwirkung von Natrium auf Essigester der Acetessigester entsteht, so wird aus dem Propionsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  der sog. Propionylpropionsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  erhalten. Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $198\text{--}200^\circ$  siedet. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Lässt man Natrium auf Bernsteinsäureaethylester einwirken, so entsteht der Succinylbernsteinsäureester



Er krystallisirt in grossen triklinen Prismen, schmilzt bei  $126\text{--}127^\circ$ . In Wasser unlöslich löst er sich in Alkohol und Aether zu einer hellblau fluorescirenden Flüssigkeit. Ein und zwei Atome Wasserstoff der Gruppen CH können in ihm durch Metalle vertreten werden. Dieser Körper enthält eine aus 6 C-Atomen bestehende geschlossene Kette, steht mithin in naher Beziehung zum Benzol und giebt in der That leicht die Benzolderivate Hydrochinon und Bromanil (Ber. 10, 107).

Eine andere Benzolverbindung, die Oxyvitinsäure (siehe diese) ist durch Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester erhalten worden.

### 3) $\gamma$ -Ketonsäuren.

Die  $\gamma$ -Ketonsäuren, in denen die CO-Gruppe von der Carboxylgruppe durch 2 C-Atome getrennt ist (v. S. 260), sind im Unterschiede zu den  $\beta$ -Ketonsäuren im freien Zustande existenzfähig. Durch Aufnahme von 2 H-Atomen bilden sie  $\gamma$ -Oxysäuren, welche sogleich in Lactone übergehen (s. diese).

1)  $\beta$ -Acetylpropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ , Lävulinsäure, ist isomer mit der nur in ihren Estern bestehenden Methylacetessigsäure, welche als  $\alpha$ -Acetylpropionsäure bezeichnet werden kann (s. S. 268). Sie entsteht aus Acetbernsteinsäureester (S. 269) beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser; ferner aus Rohrzucker,

Lävulose, Inulin, Cellulose und arabischem Gummi beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Auch Dextrose und Milchzucker bilden bei stärkerer Einwirkung Lävulinsäure (Ann. 206, 226).

Zur *Darstellung* erhitzt man 1 Kilo Zucker mit 1 Kilo Wasser und 100 Gr. Schwefelsäure im Wasserbade einige Tage, so lange sich noch braune Huminsubstanzen abscheiden, presst den erhaltenen Brei aus, wäscht ihn mit etwas Wasser und extrahirt die Flüssigkeit mit Aether. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Lävulinsäure wird durch Destillation gereinigt (Ann. 206, 207 u. 210; 208, 105).

Die Lävulinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse. Schmilzt bei  $33,5^{\circ}$  und siedet unter geringerer Zersetzung bei  $239^{\circ}$ ; durch Spuren von Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt leicht erniedrigt. Die Molecularrefractionen der freien Säure und ihrer Ester bestätigen ihre Auffassung als Ketonsäure (v. S. 43). Ihr Calciumsalz  $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$  bildet feine Nadeln; das Baryumsalz trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Der Methylester  $C_5H_7(CH_3)O_3$  siedet bei  $191^{\circ}$ , der Aethylester bei  $200^{\circ}$ .

Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf  $150-200^{\circ}$  wird die Lävulinsäure in normale Valeriansäure verwandelt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, welche in freiem Zustande ausgeschieden Valerolacton bildet.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Lävulinsäure (entsprechend den Oxydationsregeln der Ketone, S. 196) zu Essigsäure und Malonsäure, anderseits zu Bernsteinsäure und  $CO_2$  oxydirt.

2)  $\beta$ -Acetylbuttersäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} = C_6H_{10}O_3$ , aus  $\alpha$ -Acetyl-methylbernsteinsäureester (S. 270), bildet eine bei  $242^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die bei  $-12^{\circ}$  krystallinisch erstarrt. Ihr Aethylester siedet gegen  $205^{\circ}$ . Die isomere

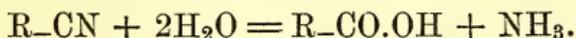
$\beta$ -Acetylisobuttersäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{matrix} = C_6H_{10}O_3$ , aus Acetylaethylbernsteinsäureester (S. 270), bildet eine gegen  $248^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Ihr Aethylester siedet gegen  $207^{\circ}$ .

Beide Säuren werden beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu  $CO_2$  und Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) oxydirt.

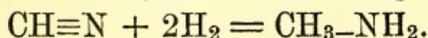
## Cyanverbindungen.

Die einwerthige Cyangruppe CN, in welcher der dreiwertige Stickstoff mit drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist  $N \equiv C-$ , vermag eine grosse Menge von verschiedenartigen Verbindungen zu bilden. In ihrem chemischen Charakter zeigt sie in gewissen Beziehungen eine grosse Aehnlichkeit mit den Halogenen, Chlor, Brom und Jod. Gleich letzteren bildet sie mit Wasserstoff eine Säure und vereinigt sich mit den Metallen zu Salzen, die den Haloidsalzen sehr ähnlich und häufig mit ihnen isomorph sind. So krystallisiren die Alkalisalze in Würfeln und das Cyansilber gleicht ganz dem Chlorsilber. Kalium und Natrium verbrennen in Cyangas, wie in Chlor, unter Bildung von Cyaniden. Als einwerthige Gruppe ist das Cyan im freien Zustande nicht existenzfähig, sondern verdoppelt sich, gleich allen andern einwerthigen Gruppen (wie  $CH_3$ ), wenn es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, zu dem Molecül Dicyan  $C_2N_2 = NC-CN$ .

In den organischen Cyanverbindungen, in welchen die Cyangruppe an Alkyle gebunden ist, ist die Bindung der Cyangruppe eine sehr feste. Dagegen kann das Stickstoffatom der Cyangruppe leicht als Ammoniak abgetrennt werden, wobei das Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe  $CO_2H$  übergeht — ein für die Cyanverbindungen charakteristisches Verhalten. Es geschieht dies durch Aufnahme von Wasser, besonders leicht beim Kochen mit Säuren und Alkalien:

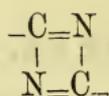


Eine theilweise Trennung des Stickstoffs findet durch nasirenden Wasserstoff statt, wobei Amine gebildet werden:



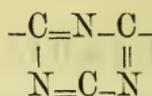
Aehnlich kann sich auch ein Sauerstoffatom in die CN-Gruppe einschieben — vergl. Cyansäure.

Auf einer ähnlichen partiellen Trennung beruht auch die Condensation der Cyangruppe zu polymeren Cyancomplexen, wie Dicyan  $C_2N_2$  und Tricyan  $C_3N_3$ , deren Structur sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:



Dicyan zweiwerthig

und

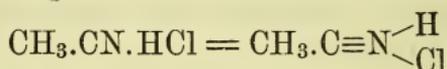


Tricyan dreiwertig.

Zu einer solchen Polymerisirung sind sehr viele Cyanverbindungen leicht befähigt.

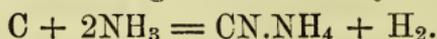
Ausser diesen sog. eigentlichen Cyanverbindungen existiren noch isomere Pseudo- und Iso-cyanverbindungen, welche wir im Weiteren (bei den Cyansäuren und Carbylaminen) betrachten werden.

In der Cyangruppe ist das Stickstoffatom dreiwertig; man kann dieselbe als Ammoniak auffassen, in welchem die Wasserstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt sind. Es erklärt sich hieraus die Fähigkeit vieler Cyanverbindungen, sich ähnlich den Amidn direct mit den Haloidsäuren, wie auch mit vielen Metallchloriden, zu Ammonium-artigen Verbindungen zu vereinigen:



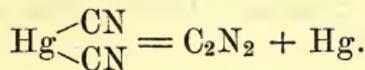
welche indess nur wenig beständig sind. Vielleicht ist jedoch eine Einschiebung des Halogenwasserstoffs in die CN-Gruppe (wie in  $\text{CH}_3.\text{CCl}=\text{N}.\text{CH}_3$ ) anzunehmen (vergl. S. 254).

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen dient das gelbe Blutlaugensalz und das Cyankalium, welches durch Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat oder Pottasche gewonnen wird (siehe Lehrbuch der anorganischen Chemie). Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan findet nur schwierig statt. Man erreicht sie durch Ueberleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und metallischem Kalium oder Kaliumcarbonat, wobei Cyankalium gebildet wird. Reichlicher ist die Ausbeute, wenn man Ammoniakgas über das Gemenge leitet. Auch durch Glühen von Kohle in Ammoniakgas entsteht Cyanammonium:

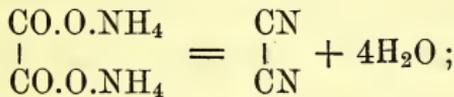


Alle diese Verfahren sind jedoch in der Praxis nicht anwendbar.

Freies Cyan oder Dicyan  $C_2N_2 = NC.CN$  findet sich in geringer Menge in den Hohofengasen und wird durch Glühen von Silber- oder Quecksilbercyanid gewonnen:

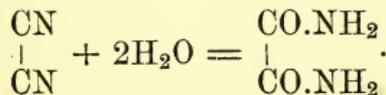


Theoretisch wichtig ist seine Bildung beim Glühen von oxalsaurem Ammonium:

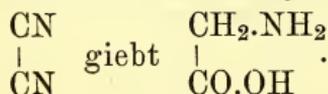


wonach es als Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes und giftiges Gas vom sp. Gew. 26 ( $H=1$ ). Beim Abkühlen auf  $-25^\circ$ , oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 4 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,866, die bei  $-34^\circ$  krystallinisch erstarrt und bei  $-21^\circ$  siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers — der sog. Azulmsäure  $C_4H_5N_5O$ . In wässriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyanmolecüls stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässrigen Lösung nur Oxamid:



Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure:  $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4H_2 + 2NH_3$ . Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocoll:



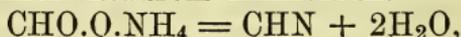
Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich Dicyan zu Flavean-

wasserstoff  $C_2N_2.H_2S = \begin{matrix} CN \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix}$  und Rubeanwasserstoff

$C_2N_2.2H_2S = \begin{matrix} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix}$ ; ersterer bildet gelbe, letzterer rothe Krystalle.

Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan  $(C_2N_2)_n$ , das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan zurückgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

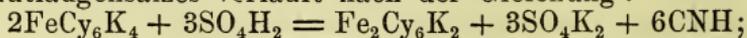
**Cyanwasserstoff**  $CNH$ , **Blausäure**, bildet sich aus verschiedenen Pflanzentheilen, welche Amygdalin enthalten (wie aus Kirschkernen, bittern Mandeln, Kirschchlorbeerblättern), beim Stehen derselben mit Wasser, wobei das Amygdalin eine Gährung erleidet und in Cyanwasserstoff, Zucker und Bittermandelöl zerfällt. Theoretisch wichtig ist seine Bildung beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:



nach welcher Reaction er als Nitril der Ameisensäure zu betrachten ist. Aus Cyangas  $C_2N_2$  entsteht Cyanwasserstoff, wenn man auf dessen Gemenge mit Wasserstoff die dunkle electriche Entladung einwirken lässt. Man gewinnt den Cyanwasserstoff aus den Metallcyaniden durch Destillation mit Mineralsäuren.

Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,697 bei  $18^\circ$ , die bei  $-15^\circ$  krystalinisch erstarrt und bei  $+26,5^\circ$  siedet. Er besitzt einen eigenthümlichen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch und ist äusserst giftig.

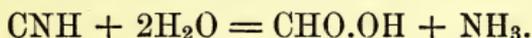
Zur Darstellung von wässriger Blausäure verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen. Fein gepulvertes Blutlaugensalz (10 Th.) wird mit einem erkalteten Gemenge von Schwefelsäure (7 Th.) und Wasser (10 resp. 40 Th., je nach der gewünschten Stärke der Blausäure) übergossen und aus einem mit einem Kühlrohr verbundenen Kolben im Sandbade destillirt. Die Zersetzung des Blutlaugensalzes verläuft nach der Gleichung:



man erhält mithin die Hälfte des im Ferrocyankalium enthaltenen Cyans als Cyanwasserstoff.

Aus der wässrigen Blausäure lässt sich die wasserfreie durch fractionirte Destillation und Entwässern mittelst Chlorcalcium gewinnen.

Die wässrige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen, unter Bildung brauner Körper und von ameisensaurem Ammonium; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Alkalien oder Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie in Ameisensäure und Ammoniak:

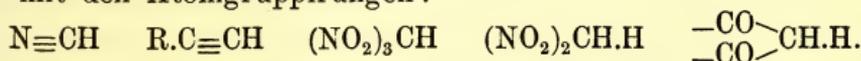


Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (s. S. 273).

Der Cyanwasserstoff ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metalcyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag\*).

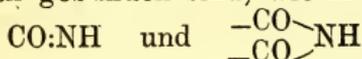
Zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff. Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockniss; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

\*) Im Cyanwasserstoff ist der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden, während gewöhnlich nur dem Hydroxylwasserstoff (in den Säuren und Alkoholen) die Fähigkeit zukommt durch Metalle ersetzt zu werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Acetylene, die Nitroethane (S. 92), die Acetessigsäureester (S. 263) und die analog constituirten Malonsäureester, — mit den Atomgruppierungen:



In allen diesen Körpern sind meist 3 oder 2 Kohlenstoffaffinitäten an negative Elemente oder Gruppen gebunden, und zeigen sie auch darin ein analoges Verhalten, dass ihre Derivate mit den Alkalimetallen weniger beständig sind, als die mit den Schwermetallen.

Ferner vermag auch an Stickstoff gebundener Wasserstoff als Säurewasserstoff zu functioniren, wenn 2 Affinitäten des Stickstoffs an negative Gruppen gebunden sind, wie in den Imiden



Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 274), zu krystallinischen Verbindungen, wie  $\text{CHN.HJ}$ , die in Wasser und Aether leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniumsalzen. Aehnlich verbindet sich Cyanwasserstoff auch mit einigen Metallchloriden, wie  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SbCl}_5$ .

### Halogenverbindungen des Cyans.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metallcyanide. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe  $\text{C}_3\text{N}_3$  (vergl. S. 274) anzunehmen ist.

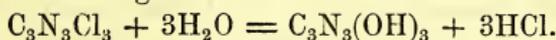
**Cyanchlorid**  $\text{CNCl}$  entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei  $-5^\circ$  krystallinisch erstarrt und bei  $+15,5^\circ$  siedet. Sie ist schwerer als Wasser und nur wenig darin löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken äusserst giftig.

Zur Darstellung sättigt man eine concentrirte wässrige Lösung von Quecksilbercyanid mit Chlorgas in der Kälte. Das beim Erwärmen entweichende Cyanchlorid leitet man, um es von freiem Chlor zu befreien, durch eine mit Kupferspähen gefüllte Röhre. Oder man sättigt stark gekühlte Blausäure (20 %  $\text{CNH}$  enthaltend) mit Chlorgas, trennt das ausgeschiedene ölförmige Cyanchlorid ab und destillirt es zur Entfernung überschüssiger Blausäure über Quecksilberoxyd.

Das Cyanchlorid verbindet sich mit verschiedenen Metallchloriden. Mit Ammoniak bildet es Chlorammonium und Cyanamid  $\text{CN.NH}_2$ . Durch Alkalien wird es in Metallcyanide und isocyanasaurer Salze zerlegt.

**Tricyanchlorid**  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ , festes Chlorcyan, bildet sich beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Direct entsteht es beim Einleiten von Chlor in eine aetherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreie Blausäure bei directem Sonnenlicht. Ferner bei der Destillation von Cyanursäure  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3$  mit Phosphorchlorid. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei  $145^\circ$  und siedet bei

190°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte beträgt 92 (H=1). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in Chlorwasserstoff und Cyanursäure zerlegt:



Cyanbromid CNBr entsteht bei der Einwirkung von Brom auf wasserfreie Blausäure oder auf Quecksilbercyanid:



Ein sehr leicht flüchtiger, krystallinischer Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Erhitzt man wasserfreies Cyanbromid oder die ätherische Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140°, so verwandelt es sich in das polymere Tricyanbromid  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Br}_3$ . Letzteres bildet ein amorphes weisses Pulver, das in Aether und Benzin löslich ist. Es schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. An feuchter Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, zersetzt es sich in HBr und Cyanursäure.

Cyanjodid CNJ wird durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbercyanid (1 Mol.) mit Jod (2 Mol.) gewonnen; oder man trägt in conc. wässrige Cyankaliumlösung Jod ein und entzieht das gebildete Cyanjodid durch Schütteln mit Aether. Es besitzt einen sehr scharfen Geruch, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt schon gegen 45°, ohne zu schmelzen, in glänzenden weissen Nadeln. Mit Ammoniak bildet es Cyanamid und Ammoniumjodid.

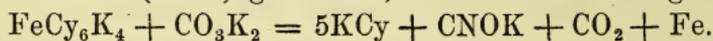
### Metallverbindungen des Cyans.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen sind schon in der anorganischen Chemie abgehandelt worden; es soll daher hier nur auf einige Verallgemeinerungen hingewiesen werden.

Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Metalleyanide sind sehr verschieden. Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf Cyangas erhalten werden; so verbrennt Kalium in Cyangas mit rothem Licht zu Cyankalium:  $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{K}_2 = 2\text{CNK}$ . Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff unter Ausscheidung von Wasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metall-oxyde und Metallhydroxyde:  $2\text{CNH} + \text{HgO} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden durch Säuren, selbst Kohlensäure, zerlegt, unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie selbst in der Glühhitze sehr beständig und erleiden keine Zersetzung. Die Cyanide der schweren Metalle sind umgekehrt in Wasser meist unlöslich und werden nur durch starke Säuren oder gar nicht zerlegt; beim Glühen erleiden die Cyanide der edlen Metalle Zersetzung, indem sie in Cyangas und Metalle zerfallen.

Unter den einfachen Metalleyaniden seien hier erwähnt: Kaliumcyanid KCN krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, und schmilzt in der Rothgluth zu einer hellen Flüssigkeit. Es zerfließt an feuchter Luft und scheidet (durch Einwirkung von Kohlensäure) Cyanwasserstoff aus. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich, leicht aber in wässrigem Alkohol. Chemisch reines Cyankalium erhält man am besten durch Einleiten von Cyanwasserstoff in die alkoholische Lösung von Kalihydrat (in 90 % Alkohol). Auf 3 Th. gelben Blutlaugensalzes (vgl. S. 276) nimmt man 1 Th. KOH. Es scheidet sich dann das Cyankalium als Pulver oder Gallerte ab, die man auf einem Filtrum absaugt. Das in der Technik vorkommende sog. Liebig'sche Cyankalium enthält neben Cyankalium auch isocyansaures Kalium und wird durch Glühen eines Gemenges von trockenem Blutlaugensalz (8 Th.) mit reiner Pottasche (3 Th.) gewonnen, nach der Gleichung:



Gegenwärtig gewinnt man auch chemisch reines Cyankalium durch blosses Glühen von Blutlaugensalz:



Man trennt das Cyankalium von dem äusserst fein vertheilten Kohlenstoffeisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch poröse Thontiegel.

Die wässrige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducirbaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in isocyansaures Kalium. Mit Schwefel geschmolzen bildet es Schwefelcyankalium.

Ammoniumcyanid  $\text{NH}_4\text{CN}$  entsteht: durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, beim Durchleiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemenges von Cyankalium oder trockenem Ferro-

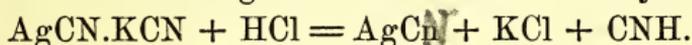
cyankalium mit Salmiak. In wässriger Lösung gewinnt man es durch Destillation der Lösung von Ferrocyankalium und Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei 40° unter theilweiser Zersetzung in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CNH}$ . Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung.

Quecksilbercyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  wird erhalten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th. kalten Wassers) und krystallisirt in glänzenden quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyangas und Quecksilber (S. 275).

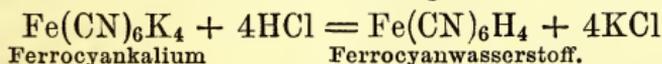
Silbercyanid  $\text{AgCN}$  wird aus Silbersalzen durch Cyankalium oder Blausäure als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der dem Chlorsilber ganz ähnlich ist. Es schwärzt sich nicht an der Luft; löst sich leicht in Ammoniak und Cyankalium.

Nach einigen Reactionen scheint es, dass das Cyansilber die Isocyangruppe  $\text{C}\equiv\text{N}$  enthält, und dass das Silber mithin an fünfwerthigen Stickstoff (ähnlich wie auch im Silbernitrat  $\text{NO}_2\text{Ag}$  s. S. 91) gebunden ist — vgl. Carbylamine.

Zusammengesetzte Metalleyanide. Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metalleyanide:



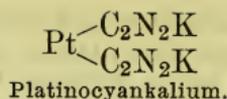
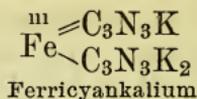
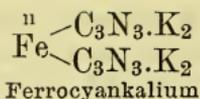
In andern dagegen ist das Schwermetall mit der Cyangruppe fester gebunden und können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure ausgeschieden, sondern es werden Wasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen:



Ferrocyankalium

Ferrocyanwasserstoff.

Man kann annehmen, dass in diesen Cyanverbindungen polymere Cyangruppen — Dicyan und Tricyan (vergl. S. 273) enthalten sind:



Es spricht für diese Annahme der Umstand, dass diese Cyanide, obgleich in Wasser löslich, nicht giftig sind. Eine scharfe Grenze zwischen den Cyaniden der erstern und denen der zweiten Art existirt indessen nicht; verschiedene Verbindungen, wie Goldecyankalium  $\text{Au}(\text{CN})_4\text{K}$ , zeigen ein mittleres Verhalten. Die wichtigsten der zusammengesetzten Metallcyanide sind schon im anorganischen Theile abgehandelt worden.

**Nitroprussidverbindungen.** Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanverbindungen; die wichtigste unter ihnen ist das

**Nitroprussidnatrium**, dessen Constitution noch nicht festgestellt ist. Am einfachsten wird seine Zusammensetzung durch die empirische Formel  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt. Es krystallisirt in schönen rothen rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Im Sonnenlicht zersetzt es sich in Stickoxyd und Berlinerblau.

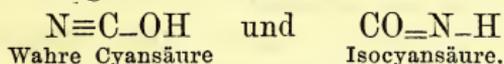
Zur Darstellung erwärmt man gepulvertes Blutlaugensalz mit zwei Theilen conc. Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bis durch Eisenchlorid kein blauer Niederschlag mehr gefällt wird. Die erkaltete Lösung wird von dem ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirt, mit Soda gesättigt, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann mit 3—4 Th. Alkohol zersetzt.

Das Nitroprussidnatrium dient als sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, deren selbst sehr verdünnte Lösungen durch Nitroprussidnatrium intensiv violett gefärbt werden.

Mit den Salzen der meisten Schwermetalle giebt es Fällungen von Nitroprussidmetallen. Fügt man zu den Nitroprussidsalzen Salzsäure, so wird Nitroprussidwasserstoffsäure  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden, die aus der wässrigen Lösung im Vacuum in dunkelrothen Prismen krystallisirt.

## Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel der Cyansäure  $\text{CNOH}$  entsprechen zwei mögliche Structurfälle:



Die bekannte gewöhnliche Cyansäure und ihre Salze entsprechen wahrscheinlich der zweiten Formel; sie ist daher als *Isocyansäure* oder *Carbimid*  $\text{CO}:\text{NH}$  (Imid der Kohlensäure) zu bezeichnen. Sicher sind die Ester der gew. Cyansäure nach der Formel  $\text{CO}:\text{NR}$  constituirt und als *Isocyansäureester* aufzufassen. Die wahre Cyansäure  $\text{CN.OH}$  und ihre Salze sind nicht bekannt; dagegen existiren Ester derselben, wie  $\text{CN.O.CH}_3$ , welche auch als *Cyanaetholine* (S. 286) bezeichnet werden.

Die *gew. Cyansäure*  $\text{CONH}$ , *Isocyansäure* oder *Carbimid*, wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter  $0^\circ$  beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht; auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässrige Lösung zersetzt sich über  $0^\circ$  rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak:  $\text{CONH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ . Bei  $0^\circ$  wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere *Cyamelid* um, — eine weisse porcellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber  $0^\circ$  erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in *Cyamelid* unter explosionsartigem Aufkochen. In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu *Allophansäureestern*.

Die Salze der Cyansäure werden aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, die der Erden werden durch Alkohol ausgeschieden. Beim Erhitzen zerfallen die Salze der Erden und Schwermetalle in  $\text{CO}_2$  und Salze des Cyanamids (s. dieses).

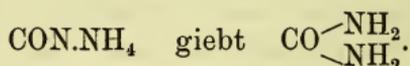
**Kaliumisocyanat**  $\text{CO}:\text{NK}$ , *gew. cyansaures Kalium*, entsteht durch Oxydation von Cyankalium an der Luft, oder leichter mit leicht reducibaren Metalloxyden  $\text{CNK} + \text{O} = \text{CO}:\text{NK}$ . Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (Ber. 13, 2201). Es krystallisirt

in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

Zur Darstellung schmilzt man in einem Tiegel ein Gemenge von entwässertem gelbem Blutlaugensalz (8 Th.) mit Pottasche (3 Th.) und fügt allmählich unter Umrühren Bleioxyd oder Mennige (15 Th.) hinzu:  $\text{CNK} + \text{PbO} = \text{CNOK} + \text{Pb}$ . Das reducirte Blei schmilzt am Boden zusammen; die weisse Masse wird abgegossen und mit heissem Alkohol das cyansaure Kalium ausgezogen.

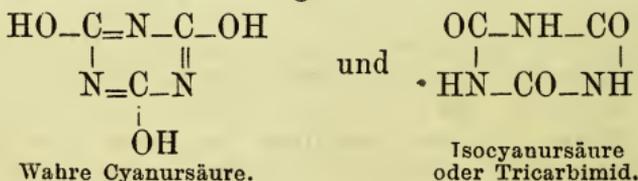
In den wässerigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumisocyanat Niederschläge der entsprechenden Metallisocyanate hervor; die Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalze sind weiss, das Kupferoxydsalz ist grün gefärbt.

Ammoniumcyanat  $\text{CN.O.NH}_4$  oder  $\text{CO:N(NH}_4)$  bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver. Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht es in den isomeren Harnstoff über:



In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylierte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

Durch Condensation von drei Molecülen  $\text{CNOH}$  entsteht die Tricyansäure oder Cyanursäure  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ . Wie für die Formel der Cyansäure sind auch für die der Tricyansäure zwei Structurfälle möglich:



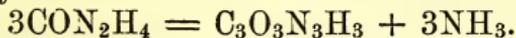
Die gewöhnliche Cyanursäure entspricht wahrscheinlich der zweiten Formel und ist als Isocyanursäure oder Tricarbimid zu bezeichnen. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf ihre Salze entstehen die Isocyanursäureester, deren Structur sicher der zweiten Formel entspricht. Die

wahre Cyanursäure und ihre Salze sind nicht bekannt; es existiren aber Ester derselben, die mit den Isocyanursäureestern isomer sind.

Die gewöhnliche Cyanursäure und ihre Salze wurden früher als nach der ersten Formel constituirt aufgefasst, da sie aus Tricyanchlorid  $C_3N_3Cl_3$  durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien entstehen, und umgekehrt durch Erhitzen mit Phosphorchlorid aus ihnen Tricyanchlorid gebildet wird; bei der Bildung der Ester aus den Salzen nahm man eine moleculare Umlagerung an. Die Beziehungen der Cyanursäure zum Tricyanchlorid sind jedoch in ähnlicher Weise zu deuten, wie die Bildung der Imidchloride aus den Säureamiden, und die Umwandlung der Imidchloride in Säureamide durch Wasser (v. S. 254). Das ganze Verhalten der Cyanursäure und ihrer Salze spricht dafür, dass dieselbe als Tricarbimid aufzufassen ist, — was auch durch ihre Entstehungsweise aus Carbonyldiharnstoff (s. diesen) erwiesen wird.

Die gew. Cyanursäure  $C_3O_3N_3H_3$ , Isocyanursäure oder Tricarbimid, entsteht aus Tricyanchlorid  $C_3N_3Cl_3$  beim Kochen mit Wasser oder Alkalien (s. oben).

Fügt man zu der Lösung von isocyanurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium  $C_3N_3O_3H_2K$  aus, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure abgeschieden werden kann. Ferner bildet sich Cyanursäure beim Erhitzen von Harnstoff:



Zur Darstellung von Cyanursäure erhitzt man vorsichtig Harnstoff, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört und die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Der Rückstand wird in Kalilauge gelöst und durch Salzsäure die Cyanursäure gefällt. Besser leitet man über geschmolzenen Harnstoff bei  $130-140^\circ$  trockenes Chlorgas. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Dem Rückstand entzieht man durch kaltes Wasser den Salmiak und krystallisirt ihn dann aus heissem Wasser um.

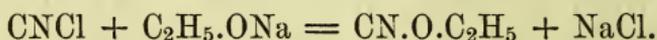
Die Cyanursäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 2 Mol. Wasser  $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$  in grossen rhombischen Prismen. Sie löst sich in 40 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit  $PCl_5$  geht sie in Tricyanchlorid über.

Die Cyanursäure ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, die alle gut krystallisiren. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

Ueber zwei isomere Cyanursäuren siehe Ber. 12, 170.

### Ester der Cyansäuren.

Die Ester der wahren Cyansäure  $\text{CN.OH}$  (S. 283) entstehen durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate:

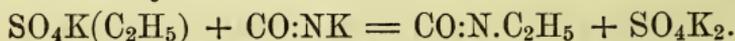


Dieselben werden auch Cyanaetholine genannt. Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche bei der Destillation Zersetzung erleiden. Nur der Aethylester ist näher untersucht.

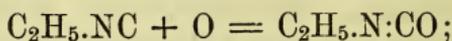
Cyansäure-aethylester  $\text{CN.O.C}_2\text{H}_5$ , Cyanaetholin, entsteht durch Einwirkung von Cyanchlorid oder Cyanjodid auf die Lösung von Natriumaethylat in absolutem Alkohol. Beim Verdünnen mit Wasser fällt er als farbloses Oel aus, vom sp. Gew. 1,127 bei 15°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt er sich in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Aethylalkohol. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen saure Ester der Isocyanursäure. Bei längerem Stehen verwandelt er sich in den polymeren festen Cyanursäure-aethylester.

Die homologen Ester werden auf ähnliche Weise erhalten, sind aber nur wenig untersucht.

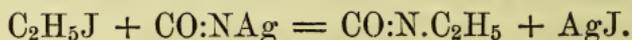
Die Ester der Isocyansäure  $\text{CO:NH}$ , die gewöhnlichen Cyansäureester, wurden 1848 von Würtz erhalten, durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit isocyansaurem Kalium:



Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation, in grösserer Menge, Ester der Isocyanursäure. Die Isocyansäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine mit Quecksilberoxyd:

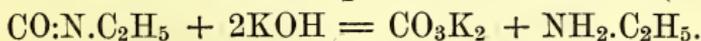


und durch Einwirkung von isocyansaurem Silber auf Alkyljodide:

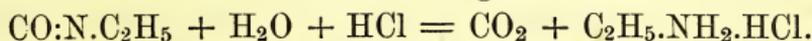


Die Isocyansäureester sind flüchtige, unzersetzt siedende Flüssigkeiten von sehr unangenehm stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Durch Wasser und Alkohol erleiden sie Zersetzung; in Aether sind sie unzersetzt löslich. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich ziemlich rasch in die polymeren Isocyanursäureester.

Allen ihren Reactionen nach verhalten sie sich wie Carbimidderivate. Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzen sie sich in Kaliumcarbonat und primäre Aminbasen (S. 150):

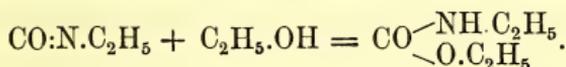


Aehnlich wirken auch wässerige Säuren:

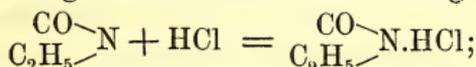


Mit Ammoniak und den Aminen bilden sie alkylierte Harnstoffe (s. diese). Mit Wasser zersetzen sie sich sogleich in  $\text{CO}_2$  und dialkylierte Harnstoffe; es bilden sich hierbei zunächst unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  Amine, die dann mit überschüssigem Isocyansäureester zu dialkylierten Harnstoffen zusammentreten.

Mit Alkohol bilden die Isocyansäureester Ester der Carbinsäure:



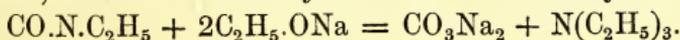
Als Derivate des Ammoniaks vermögen die Isocyansäureester sich direct mit Halogenwasserstoffen zu vereinigen:



diese Verbindungen zerfallen mit Wasser sogleich in  $\text{CO}_2$  und Aminalsalze.

Isocyansäure-methylester  $\text{CO:N.CH}_3$ , Methylcarbimid, durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit isocyansaurem Kalium erhalten, ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei  $44^\circ$  siedet. Mit Kalilauge gekocht bildet er Methylamin  $\text{CH}_3.\text{NH}_2$ .

Isocyansäure-aethylester  $\text{CO:N.C}_2\text{H}_5$ , Aethylcarbimid, siedet bei  $60^\circ$  und hat das sp. Gew. 0,891. Mit Alkalien gekocht bildet er Aethylamin; mit Natriumaethylat entsteht Triäthylamin:



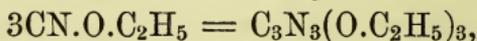
Die Verbindung  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N.HCl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  (siehe oben) ist eine stechend riechende, bei  $95^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Isocyansäure-isoamylester  $\text{CO.N.C}_5\text{H}_{11}$ , Amylcarbimid, aus Gärungsamylalkohol, siedet gegen  $100^\circ$ .

Isocyansäure-allylester  $\text{CO.N.C}_3\text{H}_5$ , durch Erhitzen von Allyljodid mit isocyansaurem Kalium entstehend, siedet bei  $82^\circ$ .

### Ester der Cyanursäuren.

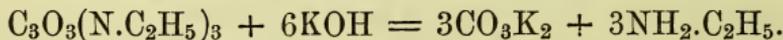
Die Ester der wahren Cyanursäure  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$  (S. 284) entstehen, wie schon erwähnt, durch Polymerisirung der Cyanursäureester (Cyanaetholine) bei längerem Stehen:



und bilden sich auch direct neben den Cyansäureestern bei deren Darstellung durch Einleiten von Cyanchlorid in Natriumalkoholate. Nur der Methylester ist näher untersucht.

Cyanursäure-methylester  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{O.CH}_3)_3$  krystallisirt in Nadeln, die bei  $132^\circ$  schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser löslich sind. Mit Kalilauge erwärmt, zerfällt er in isocyanursaures Kalium und Methylalkohol. Er siedet bei  $160\text{--}170^\circ$ , erleidet aber dabei eine moleculare Umlagerung: das Destillat besteht aus Isocyanursäure-methylester.

Die Ester der Isocyanursäure (S. 284) (gew. Cyanursäure-ester) bilden sich bei der Destillation von neutralem isocyanursaurem Kalium mit den Alkalisalzen der Aetherschwefelsäuren; die Reaction ist der Bildung der Isocyanursäureester ganz analog (neben letzteren entstehen zugleich in beträchtlicher Menge Isocyanursäure-ester). Ihre Bildung bei der Destillation der Cyanursäureester durch moleculare Umlagerung ist oben erwähnt worden. Es sind feste krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper. Beim Kochen mit Alkalien zersetzen sie sich, ähnlich den Isocyanaten, in Kaliumcarbonat und primäre Amine:



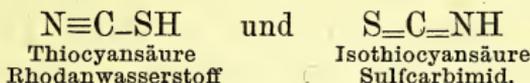
Isocyanursäure-methylester  $\text{C}_3\text{O}_3(\text{N.CH}_3)_3$  krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei  $175^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $296^\circ$ . Mit Kalilauge gekocht, zerfällt er in Kohlensäure und Methylamin.

Isocyanursäure-aethylester  $\text{C}_3\text{O}_3(\text{N.C}_2\text{H}_5)_3$  bildet grosse rhombische Prismen, schmilzt bei  $85^\circ$  und siedet bei  $276^\circ$ . Auch mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Mit Kalilauge gekocht zerfällt er in Kohlensäure und Aethylamin. Der Diaethylester  $\text{C}_3\text{O}_3.\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$  findet sich in der alkoholischen Lösung des rohen, durch Destillation erhaltenen neutralen Esters und kann aus dem Baryum-

salz durch Schwefelsäure ausgeschieden werden. Er krystallisirt in sechsseitigen Säulen, schmilzt bei  $173^{\circ}$  und destillirt unzersetzt.

### Schwefelverbindungen des Cyans.

Den zwei isomeren Cyansäuren (S. 283) entsprechen die Schwefelcyansäuren:



Die bekannte Thiocyansäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (Die Gruppe  $\text{NC.S-}$  wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel, ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate gebildet werden; hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:



Die Isothiocyansäure  $\text{CS:NH}$  (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben (die Senföle), welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure  $\text{CN.SH}$ , Rhodanwasserstoff, wird aus ihren Salzen abgeschieden, indem man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder das Quecksilbersalz mit trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{HCl}$  zerlegt. Sie bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei  $-12,5^{\circ}$  erstarrt. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth. Die freie Säure zersetzt sich leicht, namentlich bei Gegenwart starker Säuren, in Cyanwasserstoff und Perthiocyansäure  $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$ .

Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Thiocyansaures Kalium  $\text{CN.SK}$ , Rhodankalium, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfließen.

Zur Darstellung schmilzt man 32 Th. Schwefel mit 17 Th. trockenem Kaliumcarbonat, fügt 46 Th. entwässertes Blutlaugen-

salz hinzu und erhitzt wieder bis zur vollständigen Zersetzung des letzteren. Die Schmelze wird dann mit kochendem Alkohol ausgezogen.

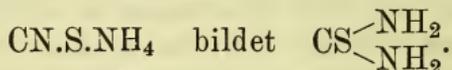
Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und Harn verschiedener Thiere.

Thiocyansaures Ammonium  $\text{CN.S.NH}_4$ , Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:



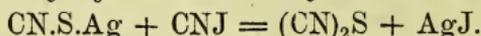
Ein Gemenge von 300 Th. concentr. Ammoniaklösung, 300 Th. starkem Alkohol und 70–80 Th. Schwefelkohlenstoff wird einen Tag stehen gelassen. Sodann destillirt man gegen  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit ab (das Destillat, bestehend aus Alkohol und etwas Rhodanammonium, kann zu einer weitem Darstellung verwandt werden) und dampft den Rückstand vorsichtig zur Krystallisation ein.

Es krystallisirt in wasserhellen grossen Prismen, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen. Schmilzt bei  $147^\circ$  und erleidet bei  $170^\circ$  eine moleculare Umlagerung in Schwefelharnstoff (ähnlich dem cyansauren Ammonium, S. 284):

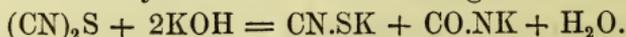


Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser meist unlöslich und werden durch Fällung erhalten. Das Rhodanquecksilber  $(\text{CN.S})_2\text{Hg}$  bildet einen grauweissen, amorphen Niederschlag, der angezündet unter starkem Aufschwellen (Pharaoschlange) verglimmt. Das Eisenoxydsalz  $(\text{CN.S})_6\text{Fe}_2$  bildet eine schwarze, zerfliessliche Masse, die sich in Wasser mit dunkelrother Farbe löst.

Schwefelecyan  $(\text{CN})_2\text{S}$ , Cyansulfid, entsteht durch Einwirkung von ätherischem Cyanjodid auf thiocyansaures Silber:



Die erhaltene Masse wird mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung verdunstet. Das Schwefelecyan krystallisirt in rhombischen Blättchen, die bei  $65^\circ$  schmelzen und schon bei  $30^\circ$  sublimiren. Es riecht ähnlich dem Cyanjodid und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kalilauge wird es in thiocyansaures und isocyansaures Kalium zerlegt:

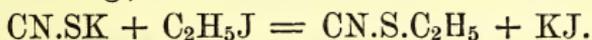


Von Schwefelecyanursäure-Verbindungen ist nur der Trime-

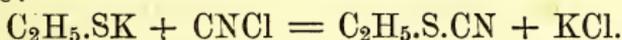
thylester der Thiocyanursäure  $C_3N_3(S.CH_3)_3$  bekannt. Derselbe entsteht (neben Methylsenföhl) beim Erhitzen von Rhodanmethyl  $CN.S.CH_3$  (s. unten) auf  $180^\circ$  und bildet einen krystallinischen Körper, der bei  $180^\circ$  schmilzt.

### Ester der Thiocyanensäuren.

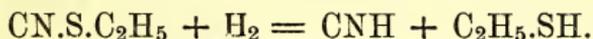
Die Ester der wahren Thiocyanensäure (des Rhodanwasserstoffs)  $CN.SH$  entstehen durch Destillation von Rhodankalium mit aetherschwefelsauren Salzen in concentrirter wässriger Lösung, oder beim Erhitzen mit Alkylhaloiden:



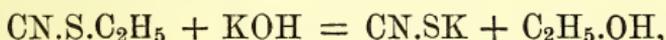
Ferner durch Einwirkung von  $CNCl$  auf die Metallsalze der Mercaptane:



Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:



Durch wässrige Kalilauge zerfallen sie nach der Gleichung  $2CN.S.C_2H_5 + 2KOH = (C_2H_5)_2S_2 + CNK + CONK + H_2O$ . Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium:



während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Mit  $H_2S$  vereinigen sie sich zu Dithiourethanen, während die isomeren Senföle nicht angegriffen werden, oder in  $CS_2$  und Amine zerfallen. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren oxydirt.

Thiocyanensäure-methylester  $CN.S.CH_3$ , Rhodanmethyl, siedet bei  $133^\circ$ ; sp. Gew. 1,088 bei  $0^\circ$ . Auf  $180-185^\circ$  erhitzt geht er in den isomeren Isothiocyanensäure-methylester über, unter gleichzeitiger Polymerisation zu Trithiocyanensäureester  $C_3N_3S_3(CH_3)_3$  (Ber. 13, 1349).

Thiocyanensäure-aethylester  $CN.S.C_2H_5$ , Rhodanaethyl, siedet bei  $142^\circ$ ; sp. Gew. 1,033 bei  $0^\circ$ . Verbindet sich direct mit Halogenwasserstoffsäuren.

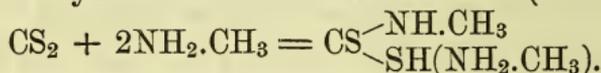
Thiocyanensäure-isopropylester  $CN.S.C_3H_7$  siedet bei  $152-153^\circ$ .

Thiocyanensäure-isoamylester  $CN.S.C_5H_{11}$  siedet bei  $197^\circ$ ; sp. Gew. 0,905 bei  $20^\circ$ .

Thiocyansäure-allylester  $\text{CN.S.C}_3\text{H}_5$  entsteht durch Einwirkung von Allyl-jodid oder -bromid auf alkoh. Rhodankalium in der Kälte bei  $0^\circ$ ; beim Erwärmen bildet sich durch moleculare Umagerung Allylsenfö  $\text{CS:N.C}_3\text{H}_5$ . Ferner entsteht er durch Einwirkung von  $\text{CNCl}$  auf das Bleisalz des Allylmercaptans. Eine sich gelbfärbende ölige Flüssigkeit, die lauchartig und nach  $\text{CNH}$  riecht und bei  $161^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,071 bei  $0^\circ$ . Beim Kochen verwandelt er sich rasch in das isomere Allylsenfö  $\text{CS:N.C}_3\text{H}_5$ ; bei gew. Temperatur findet die Umwandlung allmählich statt. Durch Zink und Salzsäure wird der Ester in der Kälte in  $\text{CNH}$  und Allylmercaptan  $\text{C}_3\text{H}_5.\text{SH}$  gespalten.

Die Ester der Isothiocyansäure  $\text{CS:NH}$  werden nach ihrem wichtigsten Repräsentanten auch Senföle genannt; dieselben können ebenfalls als Thiocarbimid-Derivate aufgefasst werden. Sie entstehen nach folgenden Reactionen:

1) Mischt man Schwefelkohlenstoff mit den primären (oder secundären) Aminbasen in alkoholischer oder besser aetherischer Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Aminalsalze alkylirter Dithiocarbaminsäuren (siehe diese):



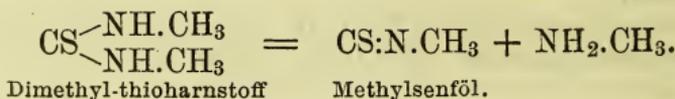
Fügt man dann zu der wässerigen Lösung dieser Aminalsalze Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid und erhitzt zum Kochen, so werden die zuerst gefällten Metallsalze der Dithiocarbaminsäure in Metallsulfide, Schwefelwasserstoff und Senföle zerlegt, die mit den Wasserdämpfen überdestilliren:



Es beruht hierauf die sog. Senföprobe von Hofmann zur Nachweisung der primären und secundären Amine.

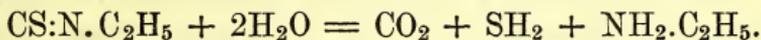
Complicirter ist die Einwirkung von Jod auf die Aminalsalze der Dithiocarbaminsäuren, wobei ebenfalls in geringerer Menge Senföle gebildet werden.

2) Ferner entstehen die Senföle durch Destillation der dialkylirten Thioharnstoffe (siehe diese) mit Phosphorsäureanhydrid:

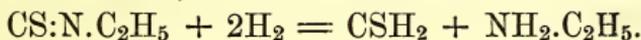


Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen, als die isomeren Thiocyan säure-ester.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, oder mit Wasser auf 200°, zerfallen sie in Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:



Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlenoxysulfid COS. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie nach der Gleichung:



Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Urethanderivate. Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocyan säureestern.

Methylsenföl CS:N.CH<sub>3</sub>, Isothiocyan säure-methylester, Methylthiocarbimid, bildet eine krystallinische Masse, die bei 34° schmilzt und bei 119° siedet.

Aethylsenföl CS:N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ist eine Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,019 bei 0°, die bei 133° siedet.

Butylsenföl CS:N.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (mit normalem Butyl) siedet bei 167°.

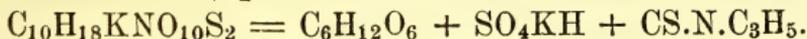
Isobutylsenföl CS:N.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (aus Isobutylamin) siedet bei 162°; sp. Gew. 0,9638 bei 14°. Das Butylsenföl (mit der secundären Butyl-

gruppe  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CH}$ ), findet sich im aetherischen Oel des Löffelkrautes

(*Cochlearia officinalis*). Es siedet bei 159,5°; sp. Gew. 0,944 bei 12°

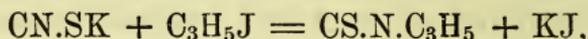
Isoamylsenföl CS:N.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> siedet bei 183°.

Das wichtigste der Senföle ist das gewöhnliche oder Allylsenföl CS:N.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Es bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destillation von zerstoßenen schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) gewonnen wird. Es entsteht hierbei aus dem in den Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium (siehe Glycoside), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen Fermentes (des Myrosins) in Traubenzucker, prim. Kaliumsulfat und Senföl zerfällt:



Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl.

Künstlich erhält man das Allylsenföf durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodanalkalium, oder mit Rhodansilber:



wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet (v. S. 292).

Das reine Allylsenföf ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 150,7° siedet; sp. Gew. 1,017 bei 10°. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:



Mit wässerigem Ammoniak vereinigt es sich zu Allylthioharnstoff. Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt bildet es Diallylharnstoff.

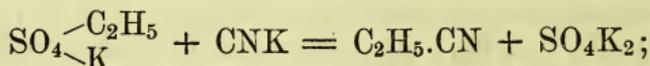
## Cyanide der Alkoholradicale.

### 1) Nitrile.

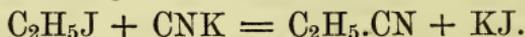
Unter Nitrilen versteht man die Verbindungen der Alkoholradicale mit der Cyangruppe CN, welche in ihnen mit der vierten Affinität des Kohlenstoffs an die Alkoholradicale gebunden ist.

Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Methoden:

1) Durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium:

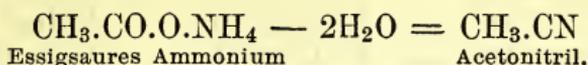


oder durch Erhitzen der Alkylhaloide mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100°:



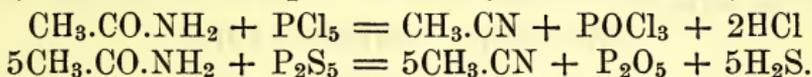
Bei der ersteren Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide. Zu ihrer Entfernung schüttelt man das Destillat mit wässriger Salzsäure, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

2) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln:



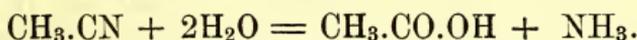
Von dieser Bildungsweise stammt die Bezeichnung der Alkylcyanide als Säurenitrile her.

3) In ähnlicher Weise entstehen die Nitrile aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser beim Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  oder Phosphorchlorid (v. Amidchloride, S. 254):



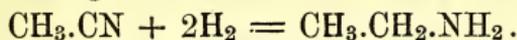
Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle (Ber. 13, 65).

Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von aetherischem Geruch, die unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Wasser über  $100^\circ$  zerfallen sie in Säuren und Ammoniak:

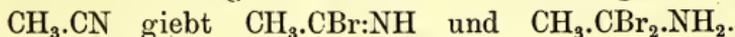


Leichter findet diese Zersetzung beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien statt (v. S. 203).

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden sie in Amine übergeführt:

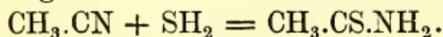


In ähnlicher Weise vermögen die Nitrile sich auch direct mit  $\text{Br}_2$  und mit den Halogenwasserstoffen zu vereinigen:



Die so entstehenden Körper sind identisch mit den durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf die Säureamide gebildeten Amid- und Imid-chloriden (vgl. S. 254).

Mit  $\text{H}_2\text{S}$  vereinigen sie sich zu den Thioamiden (S. 255):

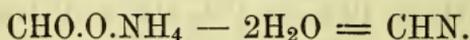


Mit den einbasischen Säuren und Säureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Amide (S. 253).

Die in den Nitrilen enthaltene Cyangruppe vermag ferner ähnliche Polymerisationen zu bewirken, wie sie beim  $\text{CNCl}$  und der Cyansäure vorkommen (vgl. Kyanmethin).

Formonitril	oder Cyanwasserstoff	H.CN
Acetonitril	„ Cyanmethyl	CH <sub>3</sub> .CN
Propionitril	„ Cyanaethyl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CN
Butyronitril	„ Cyanpropyl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .CN
Valeronitril	„ Cyanbutyl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .CN
	u. s. w.	

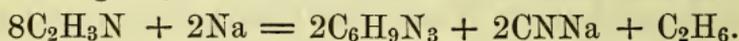
Der Cyanwasserstoff CNH (S. 276), das niedrigste Glied dieser Reihe, ist als **Formonitril** aufzufassen, da es aus dem ameisensauren Ammonium durch Entziehung von Wasser gebildet wird:



Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es umgekehrt in Ameisensäure und Ammoniak. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Methylamin CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>.

**Acetonitril, Methylcyanid** CH<sub>3</sub>.CN = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, wird am besten durch Destillation von Acetamid mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gewonnen. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 81,6° siedet. Mischt sich mit Wasser und brennt mit violettem Licht. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt es in NH<sub>3</sub> und Essigsäure; mit nascirendem Wasserstoff entsteht Aethylamin.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Acetonitril entsteht das sog. **Kyanmethin** C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> nach der Gleichung:



Es schmilzt bei 180° und bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Beim Erhitzen mit Wasser oder mit HJ-Säure zerfällt es in Ammoniak und Essigsäure.

Substituirte Acetonitrile werden aus den substituirtten Acetamiden durch Destillation mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten. CH<sub>2</sub>Cl.CN siedet bei 112°; sp. Gew. 1,204 bei 11°. CHCl<sub>2</sub>.CN siedet bei 112°; sp. Gew. 1,374 bei 11°. CCl<sub>3</sub>.CN siedet bei 83°; sp. Gew. 1,439 bei 12°. Die directe Chlorirung von Acetonitril findet nur bei Gegenwart von Jod statt.

**Propionitril, Aethyleyanid** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CN ist auch durch Einwirkung von Cyanchlorid und von Dicyan auf Zinkaethyl erhalten worden. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 98° siedet; sp. Gew. 0,787. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Kochsalz wieder ausgeschieden. Es verhält sich allen Reactionen nach dem Acetonitril ganz analog. Auch durch metallisches

Natrium erleidet es eine ganz ähnliche Umwandlung. Das hierbei entstehende Kyanaethin  $C_9H_{15}N_3$  krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei  $189^\circ$  und siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $280^\circ$ . Es verhält sich wie eine einsäurige Base und giebt mit einem Aeq. der Säuren krystallinische Salze.

Beim Erhitzen von Kyanaethin mit Salzsäure auf  $200^\circ$  entsteht die Base  $C_9H_{14}N_2O$  (bei  $156^\circ$  schmelzend). Letztere giebt mit  $PCl_5$  das Chlorid  $C_9H_{13}ClN_2$ , aus welchem durch alkoh. Ammoniak das Amid  $C_9H_{13}(NH_2)N_2$  gebildet wird, das mit Kyanaethin identisch ist (Journ. pract. Chem. 22, 261). Durch nascenten Wasserstoff entsteht aus dem Chlorid die Base  $C_9H_{14}N_2$ , welche die Zusammensetzung von Cyanconiin besitzt, dem Coniin sehr ähnlich wirkt und Kyanconiin genannt worden ist.

Durch Einwirkung von Chlor werden in dem Propionitril direct 2 H-Atome substituirt unter Bildung von  $\alpha$ -Dichlorpropionitril  $CH_3.CCl_2.CN$ . Eine bei  $103-107^\circ$  siedende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen, schnell beim Kochen mit Natrium oder Natriumamalgam, sich in den festen polymeren Körper  $(C_3H_3Cl_2N)_3$  verwandelt. Letzterer krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei  $73,5^\circ$  und zersetzt sich beim Erhitzen. Mit Schwefelsäure und Wasser erhitzt geben beide Körper  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure; mit Alkohol und Schwefelsäure den Ester derselben (vgl. S. 218).

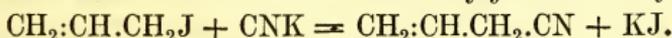
Propyleyanid  $C_3H_7.CN$ , Butyronitril, siedet bei  $118-119^\circ$  und riecht nach bittern Mandeln. Isopropyleyanid  $C_3H_7.CN$  entsteht auch durch längeres Erhitzen von Isobuttersäure mit Rhodankalium. Es siedet bei  $107-108^\circ$ .

Valeronitrile  $C_5H_9.N = C_4H_9.CN$  Butyleyanide.

1) Das normale Butyleyanid siedet bei  $140-141^\circ$ ; sp. Gew. 0,816 bei  $0^\circ$ . 2) Das Isobutyleyanid siedet bei  $126-128^\circ$  und riecht nach Bittermandeln; sp. Gew. 0,8227 bei  $0^\circ$ . 3) Das Tertiärbutyl-cyanid ist durch Erhitzen von Trimethylcarbinjodid  $(CH_3)_3CJ$  mit Kalium-Quecksilbercyanid erhalten worden. Es siedet bei  $105-106^\circ$ , erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei  $+16^\circ$ .

Unter den höheren Cyaniden sei das Cetylcyanid  $C_{16}H_{31}.CN$  erwähnt, das aus Cetyljodid mittelst Cyankalium erhalten wird und bei  $53^\circ$  schmilzt.

Allylcyanid  $C_3H_5.CN = CH_2:CH.CH_2.CN$  kommt im rohen Senföl vor und entsteht durch Erhitzen von Allyljodid mit Cyankalium:



Es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $117-118^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,835 bei  $15^\circ$ . Mit alkoholischer Kalilauge gekocht geht es in Crotonsäure über (vgl. S. 233).

## Nitroderivate des Acetonitrils.

Es gehören hierher einige Verbindungen, die zwar nicht direct aus Acetonitril erhalten worden sind, aber als Derivate desselben aufgefasst werden müssen.

**Nitroacetonitril**  $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2).CN$  oder die hypothetische Knallsäure, wird als die Stammsubstanz der sog. knallsauren Salze betrachtet, welche von ihr durch Ersetzung von 2 H-Atomen durch Metalle deriviren. Die säureähnliche Natur des Nitroacetonitrils findet in dem Einfluss der beiden negativen Gruppen CN und  $NO_2$  Erklärung (v. S. 277).

Ein Körper von der Zusammensetzung des Nitroacetonitrils ist aus dem fulminursauen Ammoniumsalm (S. 299) durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure erhalten worden. Ein fester krystallinischer Körper, in Wasser unlöslich, der bei  $40^\circ$  schmilzt und sich leicht verflüchtigt (Ber. 9, 783).

**Knallquecksilber**  $C_2HgN_2O_2 = CHg(NO_2).CN$  entsteht durch Erwärmen eines Gemenges von Alkohol, Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Man löst 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure vom sp. Gew. 1,345, fügt 5,5 Th. Alkohol von 90 % hinzu und schüttelt um. Nach einiger Zeit, sobald einige lebhaftc Reaction eintritt, fügt man allmählich noch 6 Th. Alkohol hinzu. Das anfangs ausgeschiedene metallische Quecksilber löst sich wieder auf und es scheidet sich Knallquecksilber in Flocken aus (vgl. Ber. 9, 787).

Das Knallquecksilber krystallisirt in seideglänzenden grauweissen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss oder Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Quecksilbersulfid gefällt, während die freigewordene Knallsäure sogleich in  $CO_2$  und Rhodanammonium zerfällt. Bei der Einwirkung von Brom entsteht Dibromnitroacetonitril  $CBBr_2(NO_2).CN$ , das grosse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle bildet und bei  $50^\circ$  schmilzt. Durch Jod entsteht das Jodid  $CJ_2(NO_2).CN$ ; farblose Prismen, die bei  $86^\circ$  schmelzen. Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in  $HgCl_2$ ,  $CNCl$  und Chlorpikrin  $C(NO_2)Cl_3$  zersetzt. Durch wässriges Ammoniak zerfällt es in Harnstoff und Guanidin.

Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer  $C_2CuN_2O_2$  und Knallzink  $C_2ZnN_2O_2$ . Das Knallsilber  $C_2Ag_2N_2O_2$  wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist dem letzteren sehr ähnlich. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium 1 Atom Silber als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisirt das Doppelsalz  $C_2AgKN_2O_2$ , aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz  $C_2AgHN_2O_2$  als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird.

**Dinitroacetonitril**  $CH(NO_2)_2.CN$ . Das Ammoniumsalz wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trinitroacetonitril erhalten:



Durch Schwefelsäure wird aus dem Ammoniumsalz Dinitroacetonitril ausgeschieden, das man der Lösung durch Schütteln mit Aether entzieht. Es bildet grosse farblose Krystalle und verhält sich wie eine einbasische Säure. Das Silbersalz  $C_2Ag(NO_2)_2N$  explodirt sehr heftig. Mit Brom entsteht die Verbindung  $C_2Br(NO_2)_2N$ .

**Trinitroacetonitril**  $C_2(NO_2)_3N$  wird durch Einwirkung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf fulminursaures Kalium erhalten; unter Entwickelung von  $CO_2$  scheidet es sich als dickes, beim Erkalten erstarrendes Oel aus.

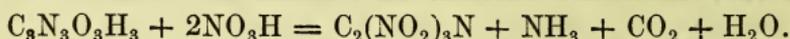
Das Trinitroacetonitril bildet eine weisse, krystallinische kampherähnliche Masse, schmilzt bei  $41,5^\circ$  und explodirt bei  $200^\circ$ . Im Luftstrom verflüchtigt es sich schon bei  $60^\circ$ . Durch Wasser oder Alkohol wird es schon in der Kälte in  $CO_2$  und das Ammoniumsalz des Nitroforms zerlegt (S. 97).

**Fulminursäure**  $C_3N_3O_3H_3$ , früher auch Isocyanursäure genannt. Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 60—75 Gr. Knallquecksilber mit 60 Cc. gesättigter Salmiaklösung und 700—800 Cc. Wasser, bis nicht mehr Quecksilberoxyd ausgeschieden wird. In der Lösung ist dann  $HgCl_2$  und fulminursaures Ammonium enthalten. Sodann fällt man alles Quecksilber durch Ammoniak aus, filtrirt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Um die freie Säure zu gewinnen fällt man das Ammoniumsalz mit Bleiacetat, zersetzt das gefällte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung ein.

Die Fulminursäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet eine unendlich krystallinische Masse, die bei  $145^\circ$  verpufft. Sie ist eine einbasische Säure und bildet schön krystallisierende Alkalisalze. Besonders charakteristisch ist das Cuprammoniumsalz  $C_3N_3O_3H_2(CuNH_3)$ , das aus der wässrigen Lösung der Säure oder ihrer Alkalisalze beim Kochen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung in purpurfarbenen Kryställchen gefällt

wird. Das Quecksilbersalz der Fulminursäure entsteht durch Erwärmen von Knallquecksilber mit alkoh. Ammoniak.

Durch Einwirkung eines Gemenges conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Fulminursäure entsteht Trinitroacetnitril:

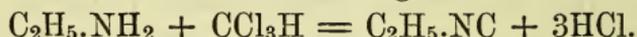


Die Constitution der Fulminursäure ist noch unbekannt.

## 2) Isocyanide oder Carbylamine.

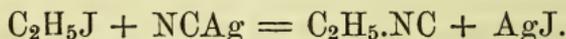
Parallel mit den Nitrilen oder Cyaniden der Alkoholradicale existirt eine Reihe von isomeren Verbindungen, welche **Isocyanide** oder **Carbylamine** genannt werden. Dieselben entstehen:

1) Beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminbasen mit alkoholischer Kalilösung:



Es beruht hierauf die Carbylaminprobe von Hofmann zur Nachweisung der primären Amine.

2) Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid (v. S. 281):

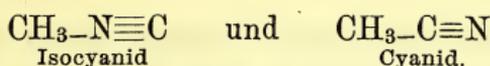


Zur Darstellung erhitzt man 2 Mol. Silbercyanid mit 1 Mol. des Jodides, das mit  $\frac{2}{3}$  Vol. Aether verdünnt ist, im zugeschmolzenen Rohr bei 130—140° während einiger Stunden. Zu der erhaltenen Masse (einer Verbindung des Isocyanides mit Silbercyanid) fügt man Wasser und Cyankalium ( $\frac{1}{2}$  Th.) und destillirt im Wasserbade ab.

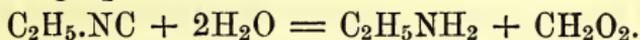
3) In geringer Menge entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile aus Aetherschwefelsäuren und Cyankalium (S. 294).

Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, von äusserst widerlichem Geruch. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

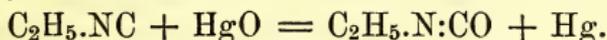
Während in den Nitrilen der Kohlenstoff der Cyangruppe mit den Alkoholradicalen fest gebunden ist, und der Stickstoff sich leicht als  $\text{NH}_3$  abspaltet, — bleibt bei allen Zersetzungsreactionen der Isonitrile der Stickstoff mit dem Alkoholradical gebunden. Man nimmt daher in letztern die isomere Isocyangruppe an, in welcher der Stickstoff fünfwerthig erscheint:



Die Isocyanide sind durch ihre leichte Zersetzbarkeit durch verdünnte Säuren charakterisirt, wobei sie in Ameisensäure und Amine gespalten werden:



Dieselbe Zersetzung erleiden sie beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 180°. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd gehen sie in Isocyansäureester über:



Aehnlich den Cyaniden vereinigen sich die Isocyanide mit HCl zu krystallinischen Verbindungen, welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden (vgl. S. 295). Mit H<sub>2</sub>S vereinigen sie sich zu Thioformamiden (S. 255)

Methylisocyanid CH<sub>3</sub>.NC, Methylcarbylamin, siedet bei 59° und löst sich in 10 Th. Wasser. Durch Wasser wird es beim Erwärmen leicht zersetzt.

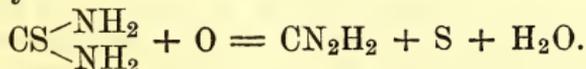
Aethylisocyanid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NC ist eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 79° siedet.

Isoamyl-isocyanid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.NC siedet bei 137° und schwimmt auf Wasser.

Allylisocyanid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.NC siedet gegen 106°; sp. Gew. 0,796 bei 17°.

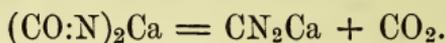
### Amidderivate des Cyans.

Cyanamid CN.NH<sub>2</sub> oder Carbodiimid C(NH)<sub>2</sub> bildet sich: bei der Einwirkung von Chlorcyan oder Bromcyan auf die aetherische Lösung von Ammoniak; bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumamid (NH<sub>2</sub>Na); durch Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst Quecksilberchlorid oder Bleihyperoxyd:



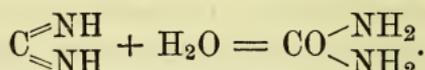
Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 40° schmelzen. Aus den Lösungen wird durch ammoniakalische Silbernitratlösung ein gelber Niederschlag von CN<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> gefällt; durch Kupfersulfat wird schwarzes CN<sub>2</sub>Cu gefällt.

Solche Metallverbindungen werden direct beim Erhitzen der Salze der Isocyansäure mit Erdalkali- und Schwermetallen gebildet:



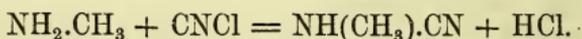
Es beruht hierauf ein Verfahren zur Darstellung von Cyanamid durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumisocyanat mit Calciumchlorid (Ber. 13, 570).

Seinen meisten Umsetzungen nach scheint das Cyanamid sich als Carbodiimid  $\text{C}(\text{NH})_2$  zu verhalten. Unter der Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure nimmt es leicht Wasser auf und bildet Harnstoff:

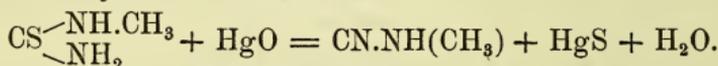


Mit  $\text{H}_2\text{S}$  bildet es Schwefelharnstoff, mit  $\text{NH}_3$  Guanidin (S. 305).

Alkylierte Cyanamide oder Carbodiimide entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf primäre Amine in aetherischer Lösung:



Ferner beim Erwärmen der entsprechenden Thioharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Wasser:



Methylecyanamid  $\text{CN}_2\text{H}(\text{CH}_3)$  und Aethylecyanamid  $\text{CN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$  bilden nicht krystallisirbare dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich sehr leicht in polymere Melaminderivate.

Allylcyanamid  $\text{CN}_2\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5)$ , aus Allylthioharnstoff, geht leicht in das polymere Triallylmelamin (S. 303) über.

Dicyanamid  $\text{NH}(\text{CN})_2$ , Dicyanimid, ist nur in einigen Salzen bekannt. Das Kaliumsalz  $\text{C}_2\text{N}_3\text{K}$  entsteht beim Erhitzen von Cyankalium mit Paracyan oder mit Quecksilbercyanid (Ber. 13, 2202) und krystallisirt in dünnen Nadeln. Durch Silbernitrat wird aus der Lösung das Silbersalz  $\text{C}_2\text{N}_3\text{Ag}$  als weisser Niederschlag gefällt.

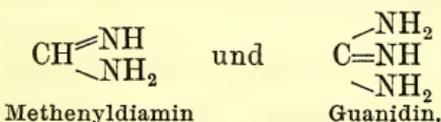
Dicyandiamid  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ , Param, entsteht durch Polymerisation von Cyanamid bei längerem Stehen oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung. Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Blättchen und schmilzt bei  $205^\circ$ ; in Aether ist es unlöslich. Seine

Structur entspricht wahrscheinlich der Formel  $\text{HN:C} - \text{NH}$   
 $\text{NH}-\dot{\text{C}}:\text{NH}$ ,  
 nach welcher es als ein Amidderivat der Diisocyanssäure  
 $\text{CO}-\text{NH}$   
 $\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{O}$  betrachtet werden kann, von welcher nur ein Diphenyl-  
 ester  $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bekannt ist.

Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser entsteht die  
 sog. Amidodiisocyanssäure  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C}:\text{NH}$ , welche in Nadeln  
 krystallisirt und beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Biuret  
 übergeht.

Ein dem Dicyanamid ähnliches Derivat der Triisocyanssäure oder  
 Isocyanursäure (S. 285) ist das Melamin  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 = \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{NH})_3(?)$ ,  
 welches durch Polymerisation von Cyanamid  $\text{CN}_2\text{H}_2$  beim Erhitzen  
 auf  $150^\circ$  entsteht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen  
 rhombischen Octaëdern und bildet mit 1 Aeq. der Säuren gut  
 krystallisirende Salze. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren  
 verwandelt es sich successive in Ammelin  $\text{C}_3\text{N}_5\text{OH}_5 = \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}(\text{NH})_2$ ,  
 Ammelid  $\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_4 = \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_2(\text{NH})$  und zuletzt in Isocyanursäure  
 $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ . Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht direct iso-  
 cyanursaures Kalium.

In naher Beziehung zum Cyanamid  $\text{NH}_2.\text{CN}$  oder Carbodiimid  
 $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}$  stehen: das sog. Methenyldiamin und das Guanidin:



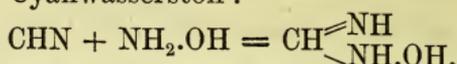
Methenyldiamin  $\text{CN}_2\text{H}_4$  (Formylimidamid) ist nur in einigen  
 Salzen bekannt. Das ClH-Salz  $\text{CN}_2\text{H}_4.\text{HCl}$  entsteht beim Er-  
 wärmen von  $\text{CNH}.\text{HCl}$  (S. 278) mit Alkohol:

$2\text{CNH}.\text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{CN}_2\text{H}_4.\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CHO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ .  
 Es krystallisirt in Nadeln, die bei  $81^\circ$  schmelzen und zersetzt  
 sich mit Alkalien in Ameisensäure und Ammoniak.

Ein Homologes des Methenyldiamins ist das sog. Acediamin  
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3.\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  (Aethenylamidimid). Sein HCl-Salz  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2.$   
 $\text{HCl}$  entsteht bei der Einwirkung von HCl auf Acetamid. Es  
 krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich  
 sind. Aus dem Salz durch Alkalien ausgeschieden, zerfällt das  
 Acediamin leicht in Essigsäure und Ammoniak.

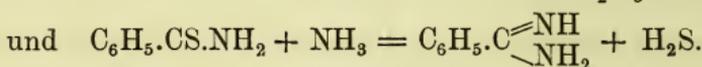
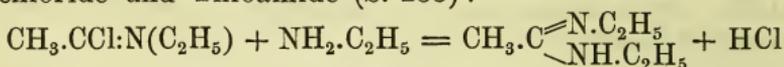
Als Hydroxyderivat des Methenyldiamins ist das mit dem  
 Harnstoff isomere Isuret  $\text{CON}_2\text{H}_4 = \text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{OH}$  zu betrachten.

Es entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Cyanwasserstoff:

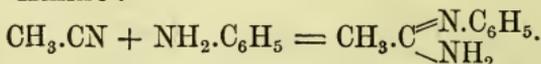


Das Isuret krystallisirt in dem Harnstoff ähnlichen, rhombischen Prismen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Es reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze, die beim Erwärmen ihrer Lösung sich in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin zersetzen. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich Isuret in N, CO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, Guanidin, Harnstoff und Biuret.

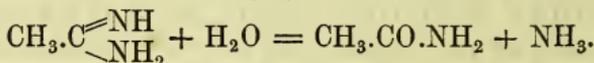
Das Methenyldiamin und Acediamin sind die Repräsentanten einer Gruppe von Körpern, die man Amidine genannt hat. Dieselben enthalten die Atomgruppe  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , in welcher die Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sein können. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf die Imidchloride und Thioamide (S. 255):



Ferner aus den Nitrilen durch Erhitzen mit den HCl-Salzen von NH<sub>3</sub> und der Amine:



Die Amidine sind einsäurige Basen, welche leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide regeneriren (Ann. 184, 123, u. 321, u. Ann. 192, 1):

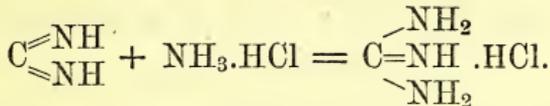


Durch Einwirkung von H<sub>2</sub>S werden die Amidine unter Eliminierung der Imid- oder Amidgruppe in die Thioamide (S. 255) übergeführt.

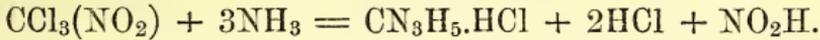
Zu den Amidinen gehören ebenfalls die sog. Anhydrobasen oder Aethenyllderivate der Benzolreihe (siehe diese) und wahrscheinlich die Guanamine (S. 306).

Guanidin  $\text{CN}_3\text{H}_5 = \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{=NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Carbodiamidimid, ist zuerst

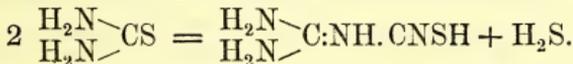
durch Oxydation von Guanin mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden; daher die Benennung. Synthetisch erhält man es durch Erhitzen von Jodeyan und  $\text{NH}_3$ , oder von Cyanamid (S. 302) und Salmiak in alkoholischer Lösung auf  $100^\circ$ :



Ferner durch Erhitzen von Chlorpikrin oder Orthokohlensäureester mit wässrigem Ammoniak auf  $150^\circ$ :



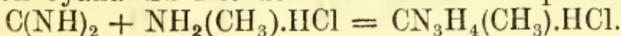
Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodan-Salz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf  $180-190^\circ$  erhalten wird; es entsteht hierbei durch weitere Umwandlung des zuerst gebildeten Thioharnstoffs:



Um aus dem Rhodan-Salz das freie Guanidin abzuscheiden, dampft man die wässrige Lösung mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat ein, entzieht der Masse durch Kochen mit Alkohol das Rhodankalium, führt das rückständige kohlensaure Guanidin mittelst Schwefelsäure in das Sulfat über, und scheidet aus letzterem mittelst Baryt das freie Guanidin ab (Ber. 7, 92).

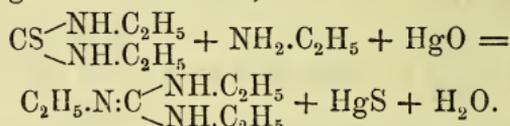
Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Es ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbiert und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_3$  bildet grosse in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl-Salz  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$  giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$  bildet quadratische Säulen und reagiert alkalisch. Das Rhodan-salz  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HSCN}$  krystallisiert in grossen Blättern, die bei  $118^\circ$  schmelzen.

Durch Alkoholradicale substituirte Guanidine entstehen nach analogen Reactionen wie das Guanidin, namentlich beim Erhitzen von Cyanamid mit den HCl-Salzen der primären Amine:



Methylguanidin  $\text{CN}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)$ , durch Silberoxyd aus dem HCl-Salz abgeschieden, bildet eine zerfliessliche krystallinische Masse und giebt mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallisirende Salze. Es entsteht ebenfalls beim Kochen von Kreatin mit Quecksilberoxyd und Wasser.

Tiaethylguanidin  $\text{CN}_3\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entsteht beim Kochen von Diäethylthioharnstoff und Aethylamin in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, wobei der Schwefel direct durch die Imidgruppe ersetzt wird (vgl. Thioharnstoffe):



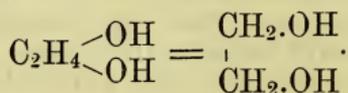
Besonders zahlreich sind die Benzolderivate des Guanidins. Auch durch Säurereste kann der Wasserstoff des Guanidins ersetzt werden; wir werden diese Verbindungen bei den Harnstoffderivaten näher betrachten.

Wie mit Mineralsäuren, so bildet das Guanidin auch mit den Fettsäuren Salze. Erhitzt man dieselben auf  $220-230^\circ$ , so entstehen unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak eigenthümliche Basen, die Guanamine, welche durch Zusammentritt von 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Guanidin gebildet sind. Dieselben sind einsäurig und besitzen wahrscheinlich eine den Amidinen (S. 304) ähnliche Structur. Es gehören hierher Formoguanamin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5$ , aus Ameisensäure-guanidin, Acetoguanamin  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5$ , aus dem essigsauren Salz, Propioguanamin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5$ , Butyro- und Isobutyroguanamin  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5$  etc. (Ber. 9, 454).

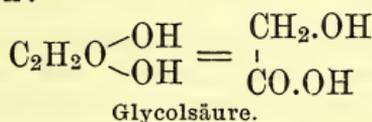
## Zweiwertlige Verbindungen.

Wie aus den Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch einwertige Gruppen die einwertigen Verbindungen sich ableiten, ganz in derselben Weise deriviren durch Eintritt von zwei einwertigen Gruppen die zweiwertigen Verbindungen (vergl. S. 100).

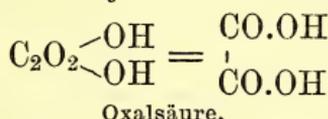
Durch Ersetzung von Wasserstoff durch zwei Hydroxyle entstehen die zweiwertigen Alkohole oder die Glycole, welche man auch als Dialkohole bezeichnen kann.



Ersetzt man in den Glycolen zwei Wasserstoffe durch Sauerstoff, so entstehen die zweiwerthigen (dihydrischen) einbasischen Säuren, welche eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe enthalten:



Durch weitere Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch Sauerstoff entstehen die zweiwerthigen, zweibasischen Säuren, welche 2 Carboxyle enthalten:



An diese drei Hauptgruppen zweiwerthiger Verbindungen reihen sich dann in genetischem Zusammenhang mit ihnen stehende zahlreiche Derivate.

Im weiteren Sinne können als zweiwerthige Verbindungen alle Körper von doppelter und gemischter Function aufgefasst werden, wie die Keton-alkohole und Ketonsäuren (s. S. 259), und die Diketone (vgl. S. 243). Ferner gehören zu ihnen die

Aldehydalkohole, wie Aldol  $\text{C}_3\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{<OH} \\ \text{<CHO} \end{array}$ , die Dialdehyde,

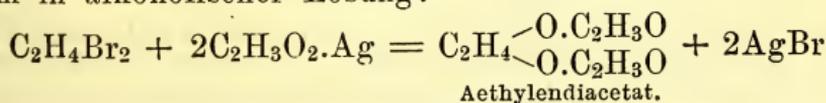
wie Glyoxal  $\begin{array}{l} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$ , die Aldehydsäuren, wie Glyoxylsäure  $\begin{array}{l} \text{CHO} \\ | \\ \text{CO.OH} \end{array}$

etc. Da bis jetzt nur wenige solcher Verbindungen bekannt sind, so werden sie bei den Substanzen, zu welchen sie in naher genetischer Beziehung stehen, abgehandelt werden.

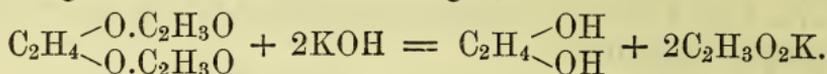
### Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

Die Glycole wurden im Jahre 1856 von Würtz aus den Haloidverbindungen der Alkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  erhalten. Sie entstehen nach folgenden Methoden:

1) Man erhitzt die Haloidverbindungen der Alkylene mit essigsauerm Silber (und Eisessig) oder mit essigsauerm Kalium in alkoholischer Lösung:

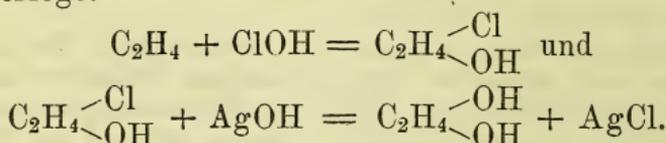


Die so erhaltenen Essigsäureester werden durch Destillation gereinigt und dann mit Kalilauge verseift:

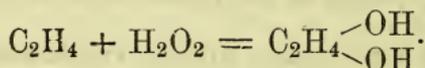


Bei der Einwirkung von essigsäurem Kalium entsteht gewöhnlich ein Gemenge von Diacetat und Monoacetat, wie auch von freiem Glycol; das Gemenge wird mit Kali- oder Barythydrat verseift. Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloide in Glycole lässt sich auch erzielen durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd, oder Natrium- und Kaliumcarbonat (vgl. S. 104). Erhitzt man Aethylenbromid mit viel Wasser längere Zeit über 100°, so wird es vollständig in Aethylenglycol umgewandelt, während bei wenig Wasser Aldehyd entsteht (Ann. 186, 393).

2) Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Alkylene  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mit wässriger unterchloriger Säure schüttelt und die gebildeten Chlorhydrine mit wässrigem Silberoxyd zerlegt:



In geringer Menge entstehen die Glycole auch durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ :



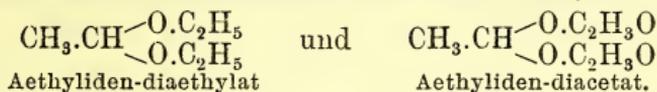
Aus der Bildungsweise der Glycole aus den Alkylenen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mittelst deren Additionsprodukte folgt, dass in den Glycolen die Hydroxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe fest zu binden. So kann man aus dem Aethylidenchlorid  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  nicht das entsprechende Aethylidenglycol  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  erhalten. Wo solche Dihydroxyde entstehen müssten, scheidet sich Wasser aus und bilden sich die entsprechenden Anhydride — die Aldehyde (vgl. S. 182):



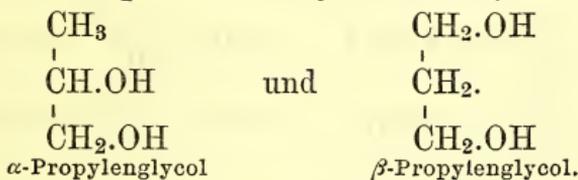
Fester ist die Bindung von zwei Hydroxylen an einem Kohlenstoffatom, wenn das benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Elementen verbunden ist. So ist das ziemlich beständige Hydrat des Chlorals

$\text{CCl}_3.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  als Dihydroxyilverbindung (als Trichloraethyliden-glycol) aufzufassen  $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  (vgl. ferner die Glyoxylsäure und Mesoxalsäure). Es sind aber solche Hydroxylgruppen meist nicht, wie in den Glycolen, eines weitem Austausches fähig.

Während mithin die Bindung von zwei Hydroxylen an einem Kohlenstoffatom nur eine sehr lose ist, können dagegen zwei Sauerstoffatome fest gebunden werden, wenn letztere anderseits mit Alkohol- oder Säure-radicalen verkettet sind, — wie in



Die für die Glycole möglichen Isomerien leiten sich aus den entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffen nach den allgemeinen Regeln ab, mit der Beschränkung, dass an jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe gebunden werden kann. So deriviren vom Propan zwei Glycole  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ :

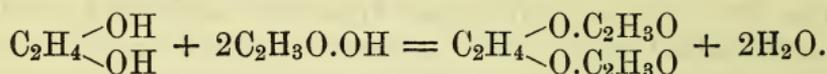
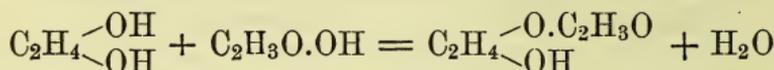


Ersteres enthält eine primäre und eine secundäre Alkoholgruppe (v. S. 104) und kann daher als primär-secundäres Glycol bezeichnet werden; letzteres enthält zwei primäre Alkoholgruppen und stellt ein diprimäres Glycol dar etc. Aehnlich bezeichnet man auch zweckmässig die höheren Glycole.

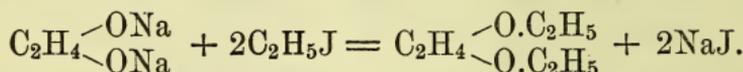
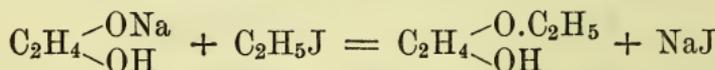
Die Glycole sind neutrale dicke Flüssigkeiten, die allen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den einwerthigen Alkoholen und den dreiwertigen Glycerinen stehen. Mit der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen alkoholischen OH-Gruppen nimmt die Löslichkeit derselben in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Aether abnimmt; zugleich tritt eine beträchtliche Erhöhung der Siedepunkte ein und die Körper gewinnen einen süßen Geschmack, — indem so ein allmählicher Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet. Dem entsprechend besitzen die Glycole einen süßlichen Geschmack,

sind in Wasser sehr leicht, in Aether aber nur wenig löslich und sieden weit höher (um etwa 100°) als die entsprechenden einwerthigen Alkohole.

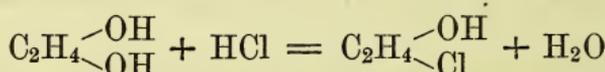
Der Wasserstoff der Hydroxyle kann durch Alkalimetalle (unter Bildung von Metallglycolaten, S. 113), ferner durch Säure- und Alkohol-radicalc ersetzt werden. Die Säureester entstehen durch Einwirkung der fettsauren Salze auf die Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe, oder auch der freien Säuren auf die Glycole (vergl. S. 247):



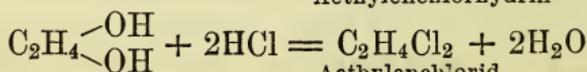
Die Alkoholaether entstehen aus den Metallglycolaten durch Einwirkung der Alkyljodide:



Bei der Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf die Glycole entstehen die primären und secundären Haloidester (v. S. 137); erstere bezeichnet man auch als Chlor-Bromhydrine, letztere stellen die Halogenverbindungen der Alkylene dar:



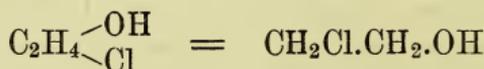
Aethylenchlorhydrin



Aethylenchlorid.

Mit Jodwasserstoff findet beim Erhitzen eine weiter gehende Einwirkung statt (vergl. S. 78).

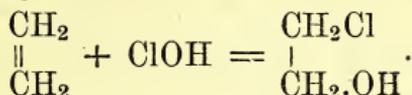
Die primären Haloidester können ebenfalls als Substitutionsprodukte der einwerthigen Alkohole aufgefasst werden:



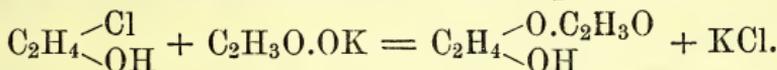
Glycolchlorhydrin

Gechlor. Aethylalkohol.

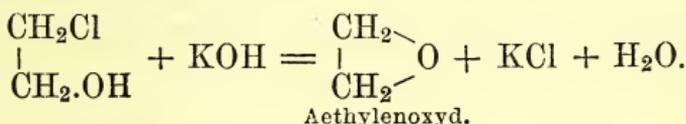
Sie entstehen auch durch directe Addition von unterchloriger Säure an die Alkylene:



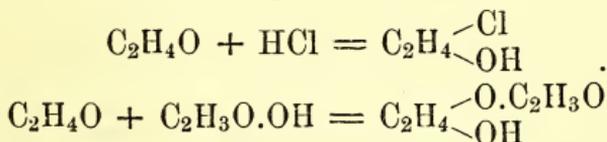
Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in einwerthige Alkohole übergeführt:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{OH} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{HCl}$ . Beim Erwärmen mit Salzen bilden sie primäre Säureester:



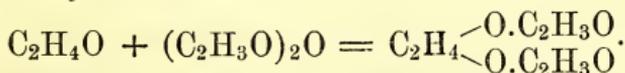
Lässt man auf die Haloidhydrine Alkalien einwirken, so entstehen die Anhydride der Glycole oder Oxyde der Glycolradicale:



Diese Alkylenoxyde, in denen der Sauerstoff an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, sind mit den Aldehyden und Ketonen isomer und sieden niedriger als die letzteren. Obgleich von neutraler Reaction besitzen sie doch einen stark basischen Charakter, fällen aus Metallsalzen Metallhydroxyde und vereinigen sich direct mit Säuren zu primären Estern der Glycole:



Mit den Säureanhydriden vereinigen sie sich zu den secundären Estern der Glycole:



In Wasser sind die Alkylenoxyde, im Unterschiede zu den Alkyloxyden oder Estern, leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser werden sie in die Glycole übergeführt.

Ferner bilden die Glycole, gleich den einwerthigen Alkoholen, entsprechende Schwefelverbindungen, Amine und Sulfosäuren.

## Methylen-derivate.

Das Methylenglycol  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  ist nicht bekannt und nicht existenzfähig (S. 308). Wo es auftreten sollte scheidet es Wasser aus und bildet Methylenoxyd (d. h. Formaldehyd) resp. Trioxymethylen, — vgl. S. 186. Dagegen existiren Aether- und Ester-derivate des Methylenglycols.

Methylen-diessigsäureester  $\text{CH}_2(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2$  entsteht beim Erhitzen von Methylenjodid mit essigsäurem Silber. Eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $170^\circ$  siedet. Beim Erwärmen mit Alkalien wird er verseift; anstatt des zu erwartenden Methylenglycols entsteht Trioxymethylen.

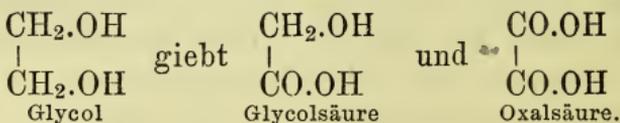
Methylen-dimethylaether  $\text{CH}_2(\text{O.CH}_3)_2$ , Methylal oder Formal, bildet sich bei der Oxydation von Methylalkohol mittelst  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure. Eine aetherische Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,855, die bei  $42^\circ$  siedet. Mischt sich mit Alkohol und Aether und löst sich in 3 Th. Wasser. Der Diaethylaether  $\text{CH}_2(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$ , aus Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mittelst Natriumalkoholat erhalten, siedet bei  $89^\circ$ .

1) Aethylenglycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

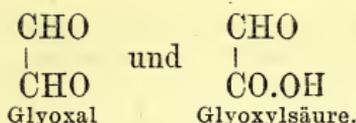
Das Aethylenglycol ist eine farblose dicke Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,125 bei  $0^\circ$ , die bei  $197,5^\circ$  siedet. Mischt sich mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es nur wenig löslich.

Darstellung. 1) Man erhitzt ein Gemenge von 195 Grm. Aethylenbromid (1 Mol.), 102 Gr. Kaliumacetat (2 Mol.) und 200 Gr. Alkohol von  $90^\circ$  am Rückflusskühler bis alles Aethylenbromid gelöst ist, filtrirt vom gebildeten Bromkalium ab und fractionirt das Filtrat (Demole). 2) Ein Gemenge von 188 Gr. Aethylenbromid, 138 Gr. Kaliumcarbonat und 1 Liter Wasser wird am Rückflusskühler gekocht bis alles Aethylenbromid gelöst ist (Ann. 192, 240 u. 250).

Beim Erwärmen von Aethylenglycol mit Zinkchlorid verwandelt es sich unter Wasserabgabe in Aethylaldehyd (und Crotonaldehyd) (v. S. 122). Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Glycolsäure und Oxalsäure über:



Zugleich entstehen auch die aldehydartigen Verbindungen



Auch beim Erhitzen von Glycol mit Kalihydrat auf 250° wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure oxydirt.

Mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt bildet Glycol Aethylenchlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

Metallisches Natrium löst sich in Glycol zu Natriumglycol  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{array}$  und (beim Erhitzen auf 170°) zu Dinatriumglycol  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONa})_2$ ; beide sind weisse krystallinische Körper, aus denen durch Wasser Glycol zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradicale geben sie die entsprechenden Aether.

Glycolaethylaether  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{array}$  entsteht auch durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Aethylalkohol. Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 127° siedet.

Glycoldiaethylaether  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$  ist in Wasser unlöslich und siedet bei 123°.

Unter den Säureestern seien erwähnt:

Glycol-monoacetat  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{array}{l} \text{O.C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{OH} \end{array}$  ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 182° siedet. Leitet man in dasselbe Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen ein, so entsteht Glycolchloracetin  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{array}{l} \text{O.C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$  oder gechlorter Essigsäure-aethyl-ester  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O}$ , der bei 144° siedet.

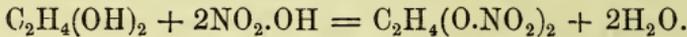
Glycol-diacetat  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , durch Erwärmen von Aethylenbromid mit essigsäurem Silber, ist eine bei 186° siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,128 bei 0°. Löst sich in 7 Th. Wasser.

Glycolchlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{OH}$  (s. S. 310), durch Erwärmen von Glycol mit HCl oder durch Addition von ClOH zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  erhalten, ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 128° siedet. Mit Chromsäuremischung oxydirt, bildet es Monochlor-essigsäure  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H}$ . Glycolbromhydrin  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.OH}$  ist in Wasser wenig löslich und siedet bei 147°; sp. Gew. 1,66 bei 8°. Erhitzt man das Chlorhydrin mit Jodkalium, so entsteht Glycoljodhydrin  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J.OH}$ , eine dicke Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt.

Glycolschwefelsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O.SO}_2\text{OH} \end{array}$ , beim Erwärmen von Glycol mit Schwefelsäure entstehend, ist der Aethylschwefelsäure

(S. 141) ganz ähnlich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycol und Schwefelsäure.

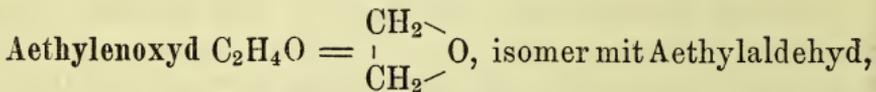
Glycolsalpetersäureester  $C_2H_4(O.NO_2)_2$ , Aethylendinitrat, entsteht beim Erwärmen von Aethylenjodid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung oder durch Auflösen von Glycol in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure:



*Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen (die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren) charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe  $NO_2$  ersetzt.*

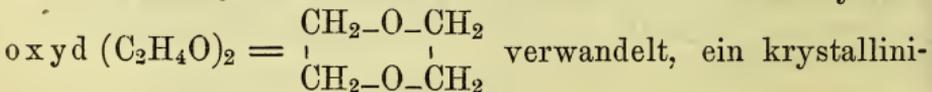
Es ist eine in Wasser unlösliche gelbliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,483 bei  $8^\circ$ , welche beim Erhitzen explodirt (ähnlich dem sog. Nitroglycerin). Durch Alkalien wird der Ester in Salpetersäure und Glycol verseift.

Aethylencyanid  $C_2H_4(CN)_2$  entsteht beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Cyankalium in alkoholischer Lösung und durch Electrolyse von Cyanessigsäure. Es ist eine krystallinische Masse, die bei  $54,5^\circ$  schmilzt. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren bildet es gewöhnliche Bernsteinsäure und kann daher als Nitril der Bernsteinsäure  $C_2H_4(CO_2H)_2$  aufgefasst werden (vgl. S. 295). Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Butylendiamin  $C_4H_8(NH_2)_2$ .



entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin oder Glycolchloracetin mit Kalilauge. Eine aetherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei  $13,5^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,898 bei  $0^\circ$ . Mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit allmählich zu Aethylenglycol.

Das Aethylenoxyd besitzt einen stark basischen Charakter; es fällt die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen und verbindet sich mit Säuren zu Estern (S. 311). Mit Brom vereinigt es sich direct zu einem krystallinischen rothen Bromide  $(C_2H_4O)_2.Br_2$ , das bei  $65^\circ$  schmilzt und bei  $95^\circ$  destillirt. Durch Quecksilber wird das Bromid in Diaethylen-



scher Körper, der bei  $9^\circ$  schmilzt und bei  $102^\circ$  destillirt. Mit Aethylaldehyd vereinigt sich Aethylenoxyd zu Aethylen-

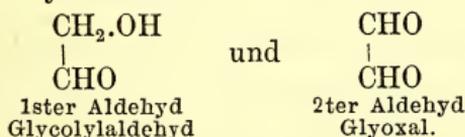
aethylidenaether  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} CH.CH_3$ , einer bei  $82,5^\circ$  siedenden Flüssigkeit.

Aethylthiohydrat  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown SH \end{matrix}$ , Glycolmercaptan, entsteht beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung. Es ist eine mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit, die bei  $146^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,12. In Wasser unlöslich, löst es sich in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Aus den Salzen der Schwermetalle fällt es Mercaptide, wie  $C_2H_4.S_2Pb$ .

Das Monothiohydrat  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ , durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Kaliumsulfhydrat erhalten, bildet Mercaptide mit 1 Aeq. der Metalle.

Aethylensulfid  $C_2H_4S$ , isomer mit dem Thioaldehyd  $CH_3.CHS$ , entsteht durch Erwärmen von Aethylenbromid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung, und ist ein krystallinischer Körper, der bei  $110^\circ$  schmilzt und bei  $200^\circ$  siedet. Aus der Dampfdichte folgt, dass ihm die verdoppelte Formel  $(C_2H_4)_2S_2$  zukommt; es entspricht also dem Diaethylenoxyd. Mit Brom verbindet es sich zu dem Bromid  $C_2H_4SBr_2$ , welches mit Silberoxyd das Oxyd  $C_2H_4SO$  bildet. Mit Salpetersäure geht das Sulfid in das Sulfon  $C_2H_4SO_2$  über (vgl. S. 132); beide Verbindungen sind krystallinisch.

Als zweiwerthiger diprimärer Alkohol kann das Aethylenglycol zwei Aldehyde bilden:

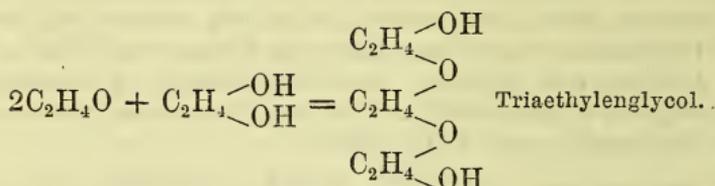
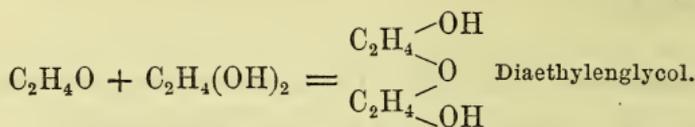


Glycolylaldehyd  $C_2H_4O_2$ , zugleich Alkohol und Aldehyd, entsteht aus Dichloraethylaether  $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$  (S. 128) beim Erhitzen mit Wasser, und aus  $CH_2(OH).CHCl.O.C_2H_5$  bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Er ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird durch Silberoxyd zu Glycolsäure  $CH_2(OH).CO_2H$  oxydirt. Das Glyoxal  $C_2H_2O_2$  wird bei der Glyoxylsäure besprochen werden.

### Polyaethylenglycole.

Aehnlich anderen Dihydroxylverbindungen (s. anorganische Chemie) können die Glycole durch Zusammentritt mehrerer Moleküle unter Ausscheidung von Wasser sich zu Polyglycolen

condensiren. Dieselben entstehen durch directe Vereinigung der Glycole mit den Alkylenoxyden, namentlich beim Erwärmen auf 100°:



u. s. w.

Die Polyglycole bilden dicke, hoch siedende Flüssigkeiten, welche sich den Glycolen ganz ähnlich verhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure können sie zu Anhydrosäuren oxydirt werden; so entsteht aus Diaethylenglycol Diglycolsäure (siehe diese).

Diaethylenglycol  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  siedet bei 250°. Triaethylenglycol  $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  siedet bei 285—290°. Tetraethylenglycol siedet über 300°.

#### Aethylidenderivate.

Das Aethylidenoxyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ist der gewöhnliche Aethylaldehyd. Mischt man denselben mit Wasser, so erwärmt er sich unter Contraction; man kann annehmen, dass sich hierbei das unbeständige Aethylidendihydrat  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  bildet.

Aethyliden-dimethylaether  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O.CH}_3 \\ \diagdown \text{O.CH}_3 \end{array}$  findet sich im rohen Holzgeist und bildet sich bei der Oxydation eines Gemenges von Methyl- und Aethylalkohol; ferner durch Erhitzen von Aethylaldehyd mit Methylalkohol (s. S. 185). Eine aetherische Flüssigkeit, die bei 64° siedet; sp. Gew. 0,867 bei 1°.

Aethyliden-methylaethylaether  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O.CH}_3 \end{array}$  entsteht neben dem Dimethylaether bei der Oxydation von Holzgeist und Alkohol und siedet bei 85°.

Aethyliden-diaethylaether  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , Acetal, findet sich im Vorlauf der Brantweindestillation und entsteht: durch Oxydation von Alkohol; durch Erhitzen von Alkohol und

Aethylaldehyd auf  $100^{\circ}$ ; durch Einwirkung von Natriumaethylat  $C_2H_5.ONa$  auf Aethylidenbromid. Es ist eine in Wasser schwer lösliche, nach Alkohol riechende Flüssigkeit, die bei  $104^{\circ}$  siedet; sp. Gew. 0,8314 bei  $20^{\circ}$ . Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen die Substitutionsproducte: Mono-, Di- und Trichloracetal  $CCl_3.CH.(O.C_2H_5)_2$ , welche durch Schwefelsäure in Alkohol und substituirte Aldehyde gespalten werden (s. S. 189).

*Säureester* des Aethylidens entstehen durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salzen der Fettsäuren, und durch Vereinigung von Aldehyd mit Säuren, Säurechloriden und Säureanhydriden (vgl. S. 185). Beim Kochen mit Alkalien werden sie verseift in Säuren und Aldehyd, welcher weiter verharzt wird.

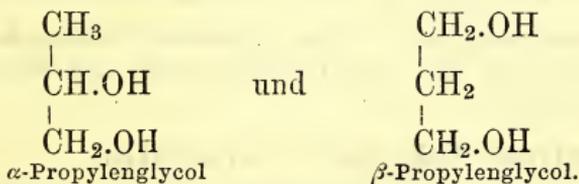
Aethylidenchloracetat  $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup O.C_2H_5O \\ \diagdown Cl \end{matrix}$ , gechlorter Essigsäure-aethylester, ist eine bei  $120^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser allmählich in Aldehyd, Essigsäure und  $HCl$  zerlegt wird.

Aethylidendiacetat  $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup O.C_2H_5O \\ \diagdown O.C_2H_5O \end{matrix}$  ist in Wasser schwer löslich, siedet bei  $169^{\circ}$  und wird durch Kochen mit Wasser in Aldehyd und Essigsäure gespalten.

Aethylidenverbindungen sind ferner das Aldehyd-ammoniak  $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$  (S. 184) und Cyanwasserstoff-Aldehyd  $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown OH \end{matrix}$  (S. 187).

### Propylenglycole $C_3H_8O_2 = C_3H_6(OH)_2$ .

Beide der Theorie nach möglichen Propylenglycole sind bekannt:



*$\alpha$ -Propylenglycol* entsteht aus Propylenbromid durch Erhitzen mit Silberacetat und Verseifen des zunächst gebildeten Essigsäureesters mit Kalilauge. Ferner ist es aus Propylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man es durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat (Ber. 13, 1805). Eine süßlich schmeckende, dicke Flüssigkeit, die bei  $188^{\circ}$  siedet; sp. Gew. 1,051 bei  $0^{\circ}$ . Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz

bildet es gew. Milchsäure; mit Chromsäure entsteht nur Essigsäure. Mit conc. HJ-Säure erwärmt bildet es Isopropylalkohol und Isopropyljodid.

Durch Vergähung mittelst *Bacterium termo* wird das gew. Propylenglycol optisch activ und giebt dann ein actives Propylenoxyd (Ber. 14, 843).

Das Propylendiacetat  $C_3H_6(O.C_2H_3O)_2$  siedet bei  $186^\circ$ ; sp. Gew. 1,109 bei  $0^\circ$ . Das  $\alpha$ -Chlorhydrin  $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$  entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Allylchlorid. Siedet bei  $127^\circ$  und giebt mit Salpetersäure oxydirt Monochloressigsäure. Das  $\beta$ -Chlorhydrin  $CH_3.CHCl.CH_2.OH$ , durch Addition von  $ClOH$  zu Propylen erhalten, siedet gleichfalls bei  $127^\circ$ , giebt aber durch Oxydation  $\alpha$ -Chlorpropionsäure  $CH_3.CHCl.CO.OH$ .  $\alpha$ -Propylenoxyd  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} O$ , aus den Chlorhydrinen, siedet bei  $35^\circ$ , ist in Wasser leicht löslich und bildet mit nascirendem Wasserstoff Isopropylalkohol  $CH_3.CH(OH).CH_3$ .

$\beta$ -Propylenglycol  $CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$ , Trimethylenglycol, entsteht aus dem Trimethylenbromid (S. 86) und bildet eine dicke, mit Wasser und Alkohol mischbare Flüssigkeit, die bei  $216^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,065 bei  $0^\circ$ . Bei gemässiger Oxydation bildet es  $\beta$ -Oxypropionsäure.

Sein Diacetat  $CH_2(CH_2.O.C_2H_3O)_2$  siedet bei  $210^\circ$ ; sp. Gew. 1,07 bei  $19^\circ$ . Das Chlorhydrin  $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$  wird durch Einleiten von  $HCl$  in das Glycol erhalten, siedet bei  $160^\circ$ ; sp. Gew. 1,146 bei  $0^\circ$ . Löst sich in 2 Vol. Wasser und giebt mit der Chromsäuremischung oxydirt  $\beta$ -Chlorpropionsäure. Das Trimethylenoxyd  $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} O$  wird durch Erhitzen des Chlorhydrins mit Kalihydrat erhalten. Eine penetrant riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei  $50^\circ$  siedet; mischt sich mit Wasser und condensirt sich leicht.

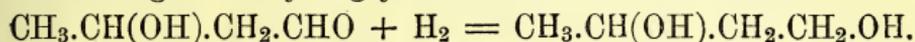
**Butylenglycole**  $C_4H_{10}O_2 = C_4H_8(OH)_2$ .

Von den 6 theoretisch möglichen Butylenglycolen (S. 309) sind 4 bekannt.

1)  $\alpha$ -Butylenglycol  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$  aus  $\alpha$ -Butylenbromid siedet bei  $191-192^\circ$ ; sp. Gew. 1,0189 bei  $0^\circ$ . Mit Salpetersäure oxydirt zerfällt es in Glycolsäure und Glyoxylsäure.

2)  $\beta$ -Butylenglycol  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$  entsteht in geringer Menge, neben Aethylalkohol, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerigen Aethylaldehyd (vergl.

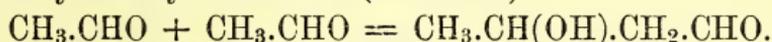
S. 189). Als Zwischenproduct entsteht hierbei wahrscheinlich das Aldol (siehe weiter), aus welchem auch direct durch Natriumamalgam Butylenglycol erhalten werden kann:



Es ist eine dicke Flüssigkeit, die bei  $204^\circ$  siedet und sich mit Wasser und Alkohol mischt. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und Oxalsäure (neben etwas Crotonaldehyd).

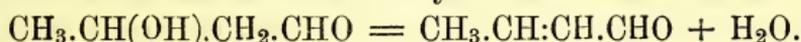
Der Aldehyd dieses Butylenglycols ist das sog.

Aldol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CHO}$ ,  $\beta$ -Oxybutylaldehyd, welches durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Aethylaldehyd entsteht (v. S. 188):



Man lässt ein in der Kälte bereitetes Gemenge von Aethylaldehyd mit verdünnter Salzsäure 2—3 Tage bei mittlerer Temperatur stehen, bis es sich gelb gefärbt. Hierauf neutralisirt man mit Soda, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und destillirt das hinterbleibende Aldol im Vacuum (vgl. Ber. 14, 2069).

Das Aldol ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,120 bei  $0^\circ$ , die sich mit Wasser mischt. Beim Stehen verwandelt es sich in eine zähe Flüssigkeit, die sich nicht ausgießen lässt. In Vacuum destillirt das Aldol unzersetzt gegen  $100^\circ$ ; unter Luftdruck destillirt, verliert es Wasser und bildet Crotonaldehyd:



Als Aldehyd reducirt das Aldol Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung. Mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, bildet es  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

Bei längerem Aufbewahren polymerisirt sich das Aldol und scheidet Krystalle von Paraldehyd ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )<sub>n</sub> aus, welche bei  $80$ — $90^\circ$  schmelzen. Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure längere Zeit stehen, so condensirt sich Aldol unter Wasseraustritt zu sog. Dialdin  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , einem krystallinischen Körper, der bei  $139^\circ$  schmilzt und ammoniak. Silberlösung reducirt.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in aetherischer Lösung zu Aldolammoniak  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2.\text{NH}_3$ , einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  (Collidin).

3)  $\gamma$ -Butylenglycol  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , aus  $\beta$ -Butylenbromid, siedet bei  $183\text{--}184^\circ$ , sp. Gew. 1,048 bei  $0^\circ$ ; wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

4) Isobutylenglycol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , aus Isobutylenbromid, siedet bei  $176\text{--}178^\circ$ ; sp. Gew. 1,0129 bei  $0^\circ$ . Wird durch Salpetersäure zu  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure oxydirt.

Sein Chlorhydrin  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  entsteht durch Addition von  $\text{ClOH}$  zu Isobutylen, siedet bei  $128\text{--}130^\circ$  und giebt durch Oxydation Chlorisobuttersäure.

Amylenglycole  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ :

1)  $\beta$ -Amylenglycol  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , aus  $\beta$ -Amylenbromid (S. 67) siedet bei  $187^\circ$ ; sp. Gew. 0,994 bei  $0^\circ$ . Giebt durch Oxydation mittelst Salpetersäure  $\alpha$ -Oxybuttersäure und Essigsäure.

2)  $\alpha$ -Isoamylenglycol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ , aus  $\alpha$ -Isoamylenbromid, siedet bei  $206^\circ$ ; sp. Gew. 0,998 bei  $0^\circ$ . Giebt durch Oxydation Oxyisovaleriansäure.

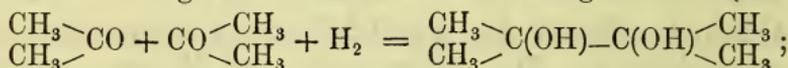
3)  $\beta$ -Isoamylenglycol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , aus  $\beta$ -Isoamylenbromid, siedet bei  $177^\circ$ ; sp. Gew. 0,967 bei  $0^\circ$ . Giebt durch Oxydation  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure.

Hexylenglycole  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

1) Hexylenglycol  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2$  aus Hexylenbromid siedet bei  $207^\circ$ ; sp. Gew. 0,967 bei  $0^\circ$ .

2) Diallylhydrat  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2$  wird aus dem Diallyl  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (S. 72), vermittelt der HJ-Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{J}_2$  erhalten. Es siedet bei  $212\text{--}215^\circ$ .

3) Tetramethyl-aethylenglycol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  oder Pinakon, entsteht neben Isopropylalkohol bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Natrium auf wässriges Aceton (v. S. 196):



ferner aus dem Bromid des Tetramethylaethylens (aus Dimethylisopropylencarbinol). Es krystallisirt aus der concentr. wässrigen Lösung als Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in grossen quadratischen Tafeln, die bei  $42^\circ$  schmelzen und an der Luft allmählich verwitern. Wasserfrei bildet es eine krystallinische Masse, die bei  $38^\circ$  schmilzt und bei  $171\text{--}172^\circ$  siedet.

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure geht das Pinakon unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und molecularer Umlagerung in das sog. Pinacolin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  über (vgl. S. 201).

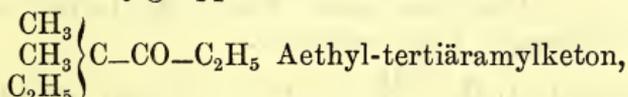
Das Dimethylpinakon ist der Repräsentant einer Reihe ähnlich constituirter Glycole — der Pinakone; dieselben enthalten

2 Hydroxylgruppen an zwei benachbarte C-Atome gebunden, welche wiederum mit je 2 Alkylen verkettet sind. Die Pinakone zeigen alle das gleiche Verhalten, dass sie mit Säuren erwärmt Wasser abspalten und unter molecularer Umlagerung Ketone — die Pinacoline (S. 196) bilden (vgl. auch Benzpinakon).

Ein anderes Pinakon der Fettreihe ist das

Methylaethylpinakon  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , welches

aus Methylaethylketon  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CO}$  erhalten wird. Es bildet eine krystallinische Masse, die gegen 28° schmilzt und bei 200—205° siedet; giebt mit Wasser kein Hydrat. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) bildet es durch Umlagerung einer Methylgruppe das Pinakolin



eine kampherartig riechende Flüssigkeit, die bei 145—150° siedet und durch Oxydation mit Chromsäurelösung in Essigsäure und

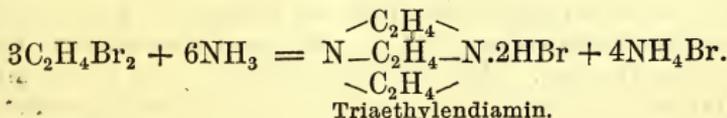
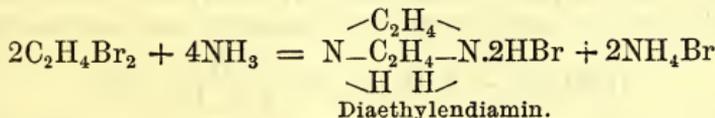
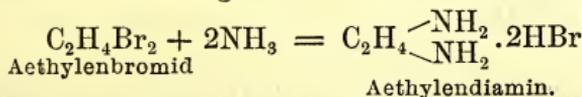
Dimethylaethylelessigsäure  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}=\text{CO}_2\text{H}$  gespalten wird.

Die höheren Glycole sind nur wenig untersucht.

### Amine der zweiwerthigen Radicale.

Aehnlich den einwerthigen Alkoholradicalen vermögen auch die zweiwerthigen Radicale durch Ersetzung von Wasserstoff in 2 Moleculen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre Diamine zu bilden.

Man erhält dieselben durch Erhitzen der Alkylenbromide mit alkoh. Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (vgl. S. 148):

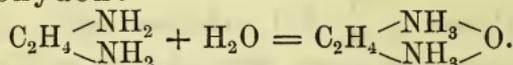


Aus dem Gemenge der HBr-Salze scheidet man durch Destillation mit Kalilauge die freien Diamine ab und trennt sie dann durch

fractionirte Destillation. Als Derivate zweier Ammoniakmolecüle sind die Diamine zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen vereinigen.

In den primären und secundären Diaminen kann der Amidwasserstoff (bei der Einwirkung von Alkyljodiden) noch durch Alkyle ersetzt werden, während die tertiären Diamine sich mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden vereinigen.

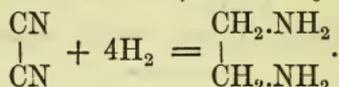
Ferner verbinden sich die Diamine direct mit Wasser zu Ammoniumoxyden:



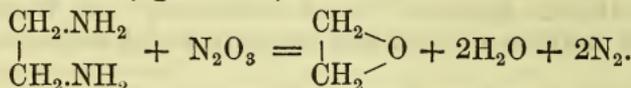
Diese Ammoniumoxyde sind sehr beständig und scheiden nur bei der Destillation über Kalihydrat wieder Wasser aus. Mit den Säuren bilden sie, unter Abscheidung von Wasser, Diaminsalze.

Von den zahlreichen nach diesen Methoden entstehenden Diaminverbindungen seien erwähnt:

Aethylendiamin  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  ist eine farblose, bei 123° siedende Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und ammoniakähnlich riecht. Es entsteht ebenfalls durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf Dicyan.

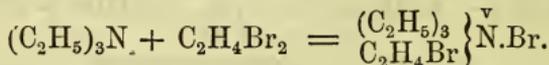


Bei Einwirkung von salpetriger Säure wird das Aethylendiamin in Aethylenoxyd übergeführt, wobei wahrscheinlich zuerst Aethylenglycol entsteht (vgl. S. 151):

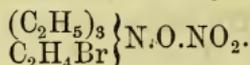


Diaethylendiamin  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2\text{H}_2$  siedet bei 172°. Triaethylendiamin  $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}_2$  siedet bei 210°.

Lässt man tertiäre Monamine auf Aethylenbromid einwirken, so vereinigen sie sich direct zu Bromiden von Ammoniumbasen:



In diesen Verbindungen ist das an Stickstoff gebundene Brom leicht eines Austausches fähig, während das andere Bromatom fester gebunden ist. Bei der Einwirkung von Silbernitrat entsteht das salpetersaure Salz des Triaethyl-bromaethyl-ammoniums:

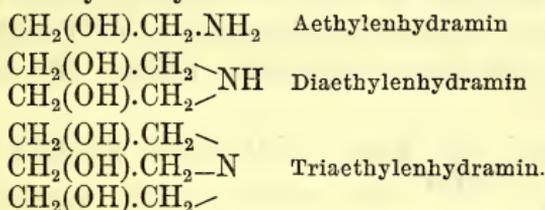


Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird auch das andere Bromatom angegriffen, wobei unter Austritt von HBr die Gruppe  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2$  in die Vinylgruppe  $\text{CH}_2\text{:CH}$  übergeführt wird. Es entsteht daher aus der vorigen Verbindung die Tri-

aethyl-vinyl-ammoniumbase  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{OH}$ .

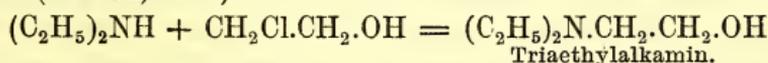
### Oxyaethylenbasen oder Hydramine.

Lässt man Aethylenoxyd mit wässrigem Ammoniak zusammenwirken, so entstehen durch directe Vereinigung von 1, 2 und 3 Molecülen Aethylenoxyd mit 1 Mol. Ammoniak die Basen:



Die HCl-Salze dieser Basen entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  auf Ammoniak. Man trennt diese Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer HCl-Salze oder der Platindoppelsalze. Sie bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die bei der Destillation sich zersetzen.

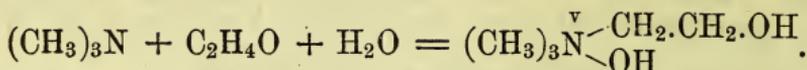
Ähnlich wie mit Ammoniak vereinigen sich Aethylenoxyd und Aethylenchlorhydrin auch mit den Aminen. Die mit den secundären Aminen entstehenden Basen sind Alkamine genannt worden (Ber. 14, 1876).



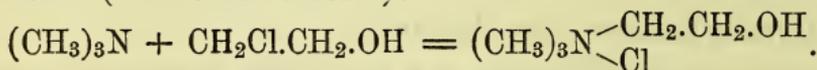
Besonders bemerkenswerth sind die mit den tertiären Aminen entstehenden Basen, zu denen das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige Cholin gehört.

**Cholin**  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{---}\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ , Trimethylaethylenhydrin-ammoniumhydrat, wurde zuerst in der Galle aufgefunden (daher Cholin oder Bilineurin genannt). Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und im Eidotter, in welchen es als Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Es entsteht ferner aus Sinapin (dem Alkaloide von *Sinapis alba*) durch Kochen mit Alkalien (daher der Name Sinkalin). Künstlich erhält man Cholin durch Er-

wärmen von Trimethylamin mit Aethylenoxyd in wässriger Lösung:

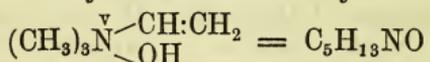


In gleicher Weise entsteht mittelst Aethylenchlorhydrin das HCl-Salz (Ammoniumchlorid):



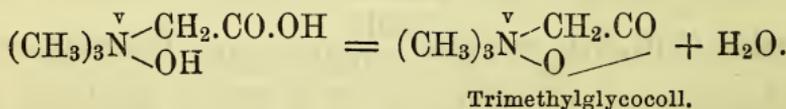
Das Cholin ist ein schwierig krystallisirender, an der Luft zerfliesslicher Körper. Es reagirt stark alkalisch und absorbt Kohlensäure. Das Platindoppelsalz  $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl})_2.\text{PtCl}_4$  krystallisirt in schönen, rothgelben Tafeln, die in Alkohol unlöslich sind.

Beim Erhitzen von Cholin mit HJ-Säure entsteht die Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{array}{l} \text{v} \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2\text{J} \\ \text{J} \end{array}$ , aus welcher durch wässriges Silberoxyd Trimethyl-vinyl-ammoniumhydrat

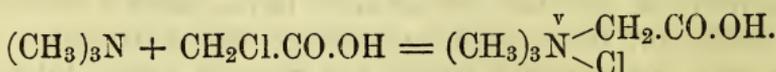


gebildet wird. Diese dem Cholin sehr ähnliche Base ist auch aus der Gehirnsubstanz erhalten und Neurin benannt worden.

In naher Beziehung zum Cholin steht das Betaïn  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , (Oxyneurin, Lycin), welches als Trimethylglycocoll aufgefasst werden muss (siehe dieses). Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Cholin, indem die primäre Alkoholgruppe  $-\text{CH}_2.\text{OH}$  in die Carboxylgruppe verwandelt wird, und das zunächst gebildete Ammoniumhydroxyd Wasser abspaltet (vergl. Amidosäuren):



Direct synthetisch erhält man das HCl-Salz beim Erhitzen von Trimethylamin mit Monochloressigsäure:



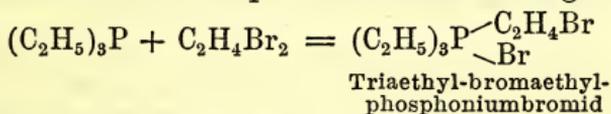
Fertig gebildet kommt das Betaïn in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) vor und findet sich in der Runkelrübenmelasse.

Es krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen. Es reagirt neutral und hat einen süsslichen Geschmack. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser. Beim Kochen mit Alkalien wird es unter Entwicklung von Trimethylamin zersetzt.

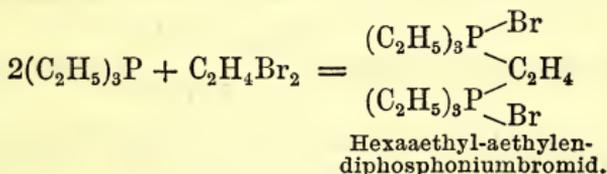
### Phosphorbasen.

Aehnlich wie vom Ammoniak leiten sich auch vom Phosphorwasserstoff zahlreiche Diphosphine ab, welche den Aminen ganz analog sind (vgl. S. 159).

Lässt man Triäthylphosphin auf Äthylenbromid einwirken, so vereinigen sich beide Körper zu den Verbindungen:



und



Durch Einwirkung von Silbernitrat oder Silberoxyd erhält man die entsprechenden freien Phosphoniumbasen.

Auch das Triäthylarsin bildet mit Äthylenbromid ähnliche Verbindungen.

### Sulfosäuren der zweiwerthigen Radicale.

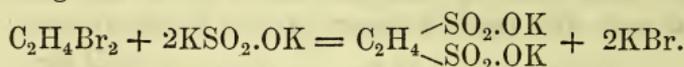
Methylenedisulfosäure  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{array}$ , Methionsäure, entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid oder Cyanmethyl  $CH_3.CN$  und krystallisirt in langen zerfliesslichen Nadeln. Ihr Baryumsalz  $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$  bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Wasser schwer löslich; aus der Lösung der Säure wird es durch Chlorbaryum gefällt. Die freie Säure ist sehr beständig und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt.

Methylenhydrinsulfosäure  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown SO_3H \end{array}$ , oder Oxymethylsulfosäure  $CH_2(OH).SO_3H$ , wird durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit Wasser erhalten;

es bildet sich hierbei wahrscheinlich zuerst eine der Aethionsäure (S. 328) entsprechende Verbindung. Sie krystallisirt nur schwierig und ist sehr beständig; ihr Baryumsalz krystallisirt ohne Wasser in kleinen Tafeln.

Neben der Methylenhydrinsulfosäure entstehen Oxymethylen-disulfosäure  $\text{CH}(\text{OH})\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$  und Methintrisulfosäure  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ .

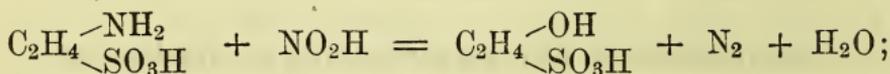
Aethylen-disulfosäure  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$  entsteht: durch Oxydation von Glycolmercaptan und Aethylenrhodanid mittelst conc. Salpetersäure; durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether; ferner beim Kochen von Aethylenbromid mit der conc. Lösung von Kaliumsulfit:



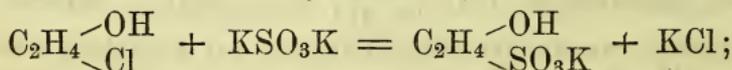
Sie bildet eine in Wasser leicht lösliche, schwer krystallisirbare, dicke Flüssigkeit; krystallisirt schmilzt sie bei  $94^\circ$ . Das Baryumsalz  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Tafeln.

Aethylenhydrinsulfosäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H} \end{matrix}$ , Isaethionsäure, Oxy-

aethylsulfosäure  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , ist mit der Aethylschwefelsäure  $\text{SO}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$  isomer. Sie entsteht: durch Oxydation von Monothioaethylenglycol  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix}$  mittelst Salpetersäure; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin (S. 327):



durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit Kaliumsulfit:



ferner beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (s. S. 328).

Zur Darstellung von Isaethionsäure leitet man die Dämpfe von  $\text{SO}_3$  in stark gekühlten wasserfreien Alkohol oder Aether, verdünnt mit Wasser und kocht einige Stunden lang. Die resultirende Lösung enthält dann Isaethionsäure, Schwefelsäure und etwas Methionsäure. Man sättigt dieselbe mit Baryumcarbonat und filtrirt vom Baryumsulfat ab. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt zuerst methionsaures Baryum aus, später nach dem Eindampfen isaethionsaures Baryum (Ber. 14, 64).

Die Isaethionsäure wird als eine dicke Flüssigkeit erhalten, die über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Als Sulfosäure wird sie beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Ihre Salze sind sehr beständig und gut krystallisirbar. Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Ammoniumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei  $135^{\circ}$ ; auf  $210$ — $220^{\circ}$  erhitzt bildet es das Ammoniumsalz der Diisaethionsäure (Ber. 14, 65). Der Aethyl-ester der Isaethionsäure  $C_2H_4(OH).SO_3.C_2H_5$ , eine gegen  $120^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, scheint bei der Destillation des Schwefelsäureäthylesters zu entstehen (S. 140). Durch Chromsäure wird Isaethionsäure zu Sulfoessigsäure oxydirt.

Lässt man  $PCl_5$  auf Isaethionsäure oder deren Salze einwirken, so entsteht das Chlorid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown SO_2Cl \end{matrix}$ , eine bei  $200^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser Chloraethylsulfosäure  $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$  bildet.

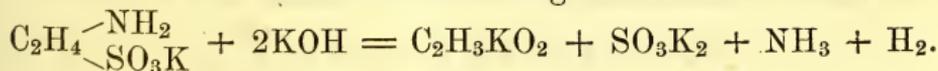
**Taurin**  $C_2H_7NSO_3$ , Amidoethylsulfosäure  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$ , findet sich in Verbindung mit Cholsäure als

Taurocholsäure (siehe diese) in der Galle der Ochsen und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Künstlich erhält man es durch Erhitzen der Chloraethylsulfosäure  $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$  (aus Isaethionsäure mittelst  $PCl_5$ ) mit wässrigem Ammoniak.

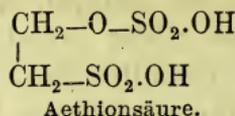
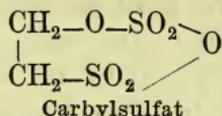
Das Taurin krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich sind. Es schmilzt und zersetzt sich gegen  $240^{\circ}$ .

Das Taurin enthält die Gruppen  $NH_2$  und  $SO_3H$ , ist daher zugleich Base und Sulfosäure; da aber beide Gruppen sich neutralisiren reagirt es neutral. Es vermag aber mit Alkalien Salze zu bilden. Aus der Lösung in Säuren scheidet es sich unverändert aus (vergl. Glycocoll).

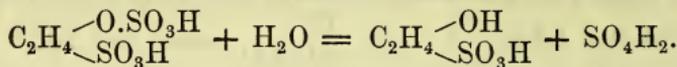
Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isaethionsäure übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber zersetzt es sich nach der Gleichung:



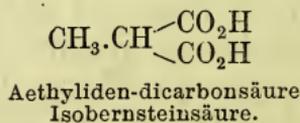
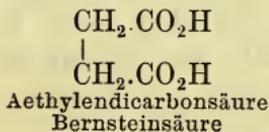
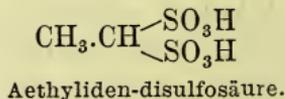
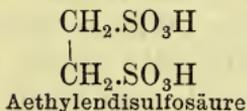
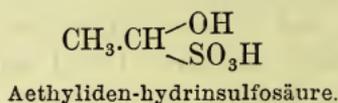
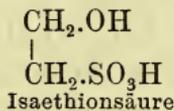
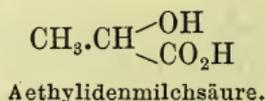
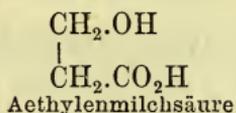
Leitet man die Dämpfe von Schwefeltrioxyd in wasserfreien Alkohol, so entsteht das sog. Carbylsulfat  $C_2H_4S_2O_6$ , welches als Anhydrid der Aethionsäure aufzufassen ist:



Das Carbylsulfat entsteht ebenfalls durch directe Vereinigung von Aethylen mit  $2SO_3$  und bildet eine zerfliessliche, krystallinische Masse, die bei  $80^\circ$  schmilzt. Mit Wasser bildet es sogleich die Aethionsäure  $C_2H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O.SO}_3\text{H} \\ \diagdown \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ , die ihrer Constitution nach zugleich Sulfosäure und saurer Schwefelsäureester ist. Sie ist daher zweibasisch. Die freie Säure wie auch ihre Salze zerfallen leicht beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Isaethionsäure:

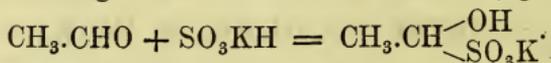


Sulfosäuren des Aethylidens. Die Beziehungen der hierher gehörenden Sulfosäuren zu denen des Aethylens, wie auch zu den entsprechenden Carbonsäuren sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:



Aehnlich dem Aethylidendihydroxyl (S. 308) sind diese Aethyliden-sulfoverbindungen wenig beständig.

Als Salze der Aethylidenhydrinsulfosäure sind die Verbindungen zu betrachten, welche durch Vereinigung der Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien entstehen (vgl. S. 184):

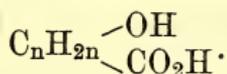


Das Kaliumsalz ist wasserfrei und krystallisirt in Nadeln; das Natriumsalz  $C_2H_4(OH).SO_3Na + H_2O$  bildet glänzende Blättchen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren zerfallen sie in Aldehyd, Wasser und Sulfit.

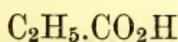
Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit wässerigem neutralem Natriumsulfit auf etwa  $140^\circ$  entstehen Aethylidendisulfosäure  $CH_3.CH(SO_3H)_2$  und Aethylidenchlorsulfosäure  $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$ ,  $\alpha$ -Chloraethylsulfosäure, welche ziemlich beständig ist und gut krystallisirende Salze bildet. Das Natriumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen (vgl. Ann. 170, 305).

## Zweiwerthige einbasische Säuren.

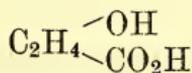
### Oxyfettsäuren.



Die Säuren dieser Reihe, von der empirischen Formel  $C_nH_{2n}O_3$ , zeigen in ihrem ganzen Verhalten einen zweifachen Charakter. Da sie eine Carboxylgruppe enthalten, sind sie einbasische Säuren, mit allen den letzteren zukommenden Eigenschaften und Umwandlungsweisen; die mit dem Radical verbundene Gruppe OH verleiht ihnen ferner alle Eigenschaften der einwerthigen Alkohole. Sie können daher als Alkoholsäuren (entsprechend den Ketonsäuren, S. 260) bezeichnet werden. Früher nannte man sie zweiwerthige oder dihydrische (zweiatomige) Säuren, da sie zwei Hydroxylgruppen enthalten (eine alkoholische und eine säurebildende) und durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können (v. S. 307). Gegenwärtig werden sie meist als Oxy- oder Hydroxyfettsäuren bezeichnet, da sie aus den Fettsäuren durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe deriviren:



Propionsäure

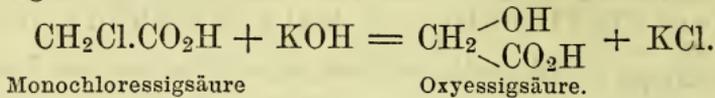


Oxypropionsäuren.

Diese Auffassungsweise ist namentlich für die Nomenclatur der Säuren sehr geeignet (vergl. S. 333).

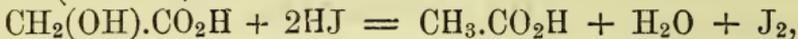
Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Oxyfett-säuren sind folgende:

1) Umwandlung der monohalogen-substituirten Fettsäuren durch Einwirkung von Silberoxyd, oder durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder auch mit Wasser:

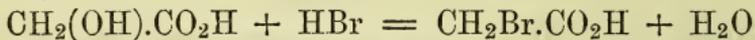


Die Reactionsverhältnisse sind hierbei ganz ähnliche, wie bei der Umwandlung der Alkylhaloide in Alkohole (S. 104). Zuweilen findet jedoch, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, Bildung von ungesättigten Säuren statt (vgl. S. 217).

Umgekehrt können die Oxyssäuren wieder in die Fettsäuren übergeführt werden, indem man sie mit HJ-Säure erhitzt (v. S. 78):

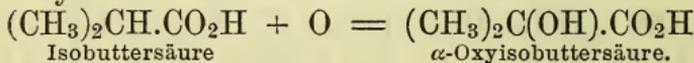


oder zunächst durch Erhitzen mit HBr-Säure in Monobrom-säuren verwandelt:



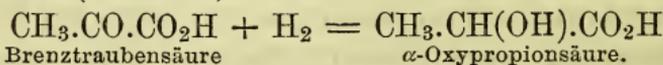
und dann mit nascirendem Wasserstoff einwirkt.

2) Einige Fettsäuren können direct hydroxyliert werden, indem man sie mit Kaliumpermanganat  $\text{MnO}_4\text{K}$  in alkalischer Lösung oxydirt:

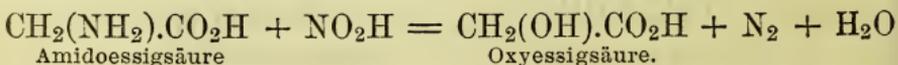


Zu dieser Umwandlung sind nur solche Säuren befähigt, welche eine tertiäre CH-Gruppe (ein sog. tertiäres H-Atom) enthalten (v. Ber. 13, 374 u. 14, 1135. Ann. 208, 60).

3) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natrium-amalgam, Zink und Salzsäure) auf die Ketonsäuren oder deren Ester (v. S. 260):

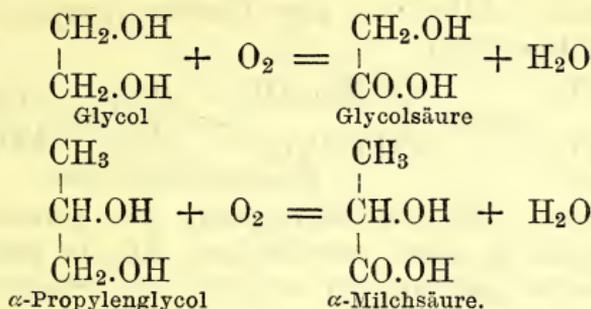


4) Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amido-säuren:

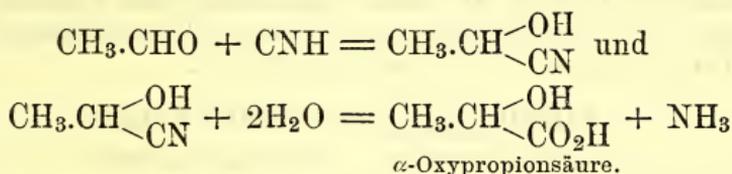


Die Reaction ist der Umwandlung der Amine in Alkohole ganz analog. (s. S. 151).

5) Gemässigte Oxydation der Glycole mit verdünnter Salpetersäure oder mittelst Platinschwamm:

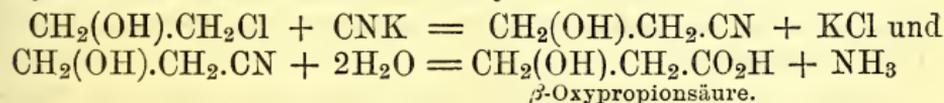


6) Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf die Aldehyde und Ketone. Es bilden sich hierbei zunächst Oxycyanide (v. S. 185), in welchen dann durch die Salzsäure, die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird:



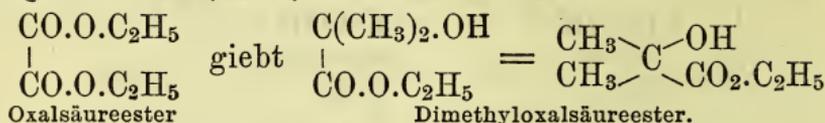
Zur Darstellung der Oxycyanide erwärmt man die Aldehyde oder Ketone mit der äquivalenten Menge Blausäure (von 20—30%) unter Druck. Oder man fügt zu dem Gemenge des Ketons mit gepulvertem Cyankalium allmählich conc. Salzsäure hinzu (s. Ber. 14, 240 u. 1965). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der Kälte zunächst Säureamide entstehen, welche weiter beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die Säuren bilden. Zuweilen findet die Umwandlung leichter beim Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure statt.

In ähnlicher Weise wie die Aldehyde und Ketone werden auch die Glycolchlorhydrine (S. 310) durch Einwirkung von Cyankalium und Säuren in Oxysäuren verwandelt:



7) Eine sehr allgemein anwendbare Methode zur Synthese der Oxysäuren besteht in der Einwirkung von Zn und Alkyljodiden auf Oxalsäureäthylester (*Frankland und Duppa*). Die Reaction ist der Bildung der tertiären Alkohole aus den

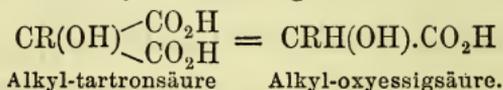
Säurechloriden mittelst Zinkaethyl, oder der secundären Alkohole aus Ameisensäureestern ganz analog. (S. 106), — es werden 1 und 2 Alkyle in eine Carboxylgruppe eingeführt (vergl. Ann. 185, 184):



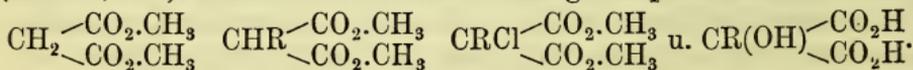
Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

Die Benennungen der so entstehenden Säuren wurden, ihrer Bildung entsprechend, von der Oxalsäure abgeleitet; richtiger ist es sie als Derivate der Oxyessigsäure oder Glycolsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  aufzufassen und z. B. die Dimethyl-oxalsäure als Dimethyl-oxyessigsäure zu bezeichnen.

8) In ähnlicher Weise wie die Fettsäuren aus den alkylierten Malonsäuren  $\text{CRR}'(\text{CO}_2\text{H})_2$  durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstehen (vgl. S. 204), werden aus den alkylierten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren Oxyfettsäuren gebildet:



Man gewinnt diese alkylierten Tartronsäuren synthetisch, aus den Malonsäureestern, wie  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H-Atom der Gruppe  $\text{CH}_2$  durch Chlor ersetzt, und schliesslich die alkylierten Monochlor-malonsäureester durch Barytwasser verseift (Ber. 14, 619). Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:

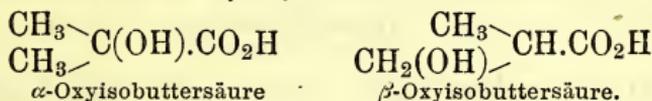
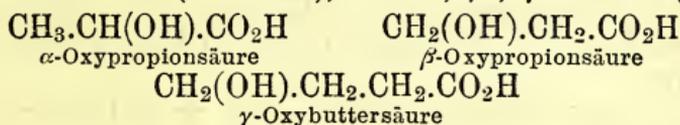


Die möglichen Isomeren der zweiwerthigen Säuren lassen sich am bequemsten von den entsprechenden einbasischen Säuren ableiten, indem man in letzteren ein H-Atom durch OH substituirt.

Von der Essigsäure  $\text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H}$  leitet sich nur eine Oxy-säure, die Glycolsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  ab. Von der Propionsäure  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  deriviren 2 Oxypropionsäuren. Der Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  entsprechen 5 Isomere: drei

die sich von der normalen Buttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , und zwei die sich von der Isobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  ableiten etc.

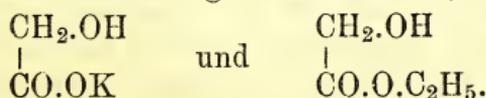
Man bezeichnet diese Isomeren, ähnlich wie die substituirten Fettsäuren (s. S. 216), als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - etc. Oxysäuren:



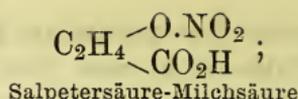
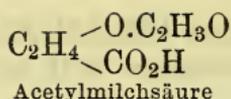
Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäuren existiren in freiem Zustande, während die  $\gamma$ -Säuren nur in ihren Salzen und Estern bestehen und beim Ausscheiden aus letzteren sogleich durch Abspaltung von Wasser in ihre Anhydride, die Lactone, übergehen. Ferner unterscheiden sich die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxysäuren durch verschiedene andere Eigenthümlichkeiten (s. S. 334).

Die Oxyfettsäuren sind, da sie noch eine Hydroxylgruppe enthalten, in Wasser leichter, in Aether aber schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren (v. S. 309). Ferner sind sie weit weniger flüchtig und können meist nicht unzersetzt destillirt werden.

Ihren chemischen Eigenschaften nach verhalten sie sich, ihrer Structur entsprechend, zugleich als Säuren und Alkohole. Der Säurewasserstoff (der Carboxylgruppe) kann leicht durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden, wobei normale Salze und zusammengesetzte Aether (Ester) entstehen:

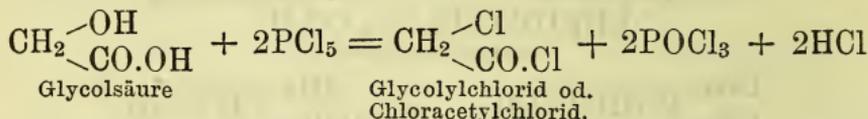


Die andere Hydroxylgruppe verhält sich ganz wie die der Alkohole. Ihr Wasserstoff kann durch Alkalimetalle und durch Alkoholradicale ersetzt werden. Bei der Einwirkung der Chloride der einbasischen Säureradiale (wie  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.Cl}$ ) wird er durch Säureradiale, bei der Einwirkung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure durch die Gruppe  $\text{NO}_2$  ersetzt:



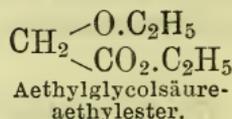
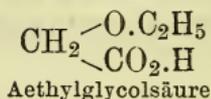
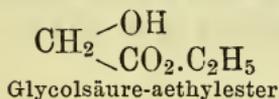
beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vergl. S. 314).

Bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf die zweiwerthigen Säuren werden beide Hydroxyle durch Chlor ersetzt:



Das mit CO verbundene Chlor reagirt leicht mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von freien Säuren, resp. deren Estern; im gegebenen Falle entstehen Monochloressigsäure  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H}$  und deren Ester.

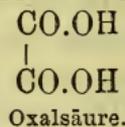
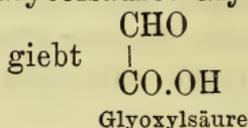
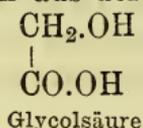
Ganz ähnliche Beziehungen zeigen auch die verschiedenen Ester der zweiwerthigen Säuren:



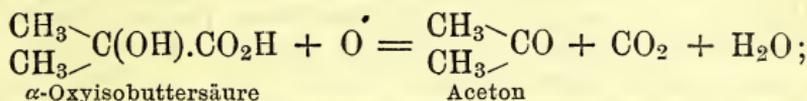
Durch Einwirkung von Alkalien wird aus dem Aethylglycol-säureester nur das mit  $\text{CO}_2$  verbundene Aethyl abgespalten, unter Bildung von Aethylglycolsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ .

Während bei den vorstehenden Umwandlungen alle Oxy-säuren sich ganz analog verhalten, weisen sie bei den folgenden Verschiedenheiten auf, die durch die Stellung der Hydroxylgruppe bedingt sind.

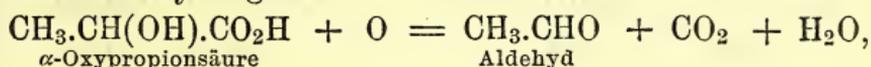
Sehr charakteristisch ist ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation, namentlich mittelst Chromsäurelösung (v. S. 196). Die primären Oxysäuren, welche die primäre Alkoholgruppe  $-\text{CH}_2.\text{OH}$  enthalten, können durch Umwandlung derselben in die Aldehydgruppe und die Carboxylgruppe Aldehydsäuren (v. S. 307) und Dicarbonsäuren bilden. So entstehen aus der Glycolsäure: Glyoxylsäure und Oxalsäure:



Die secundären Oxysäuren, mit der secundären Alkoholgruppe  $>\text{CH.OH}$ , können Ketonsäuren bilden, welche indessen leicht weiter gespalten werden (v. S. 263). Aehnlich werden die  $\alpha$ -Oxysäuren, in denen die Gruppen  $\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{OH}$  mit einem C-Atom verbunden sind, beim Kochen mit Chromsäurelösung, durch Abspaltung der Carboxylgruppe zersetzt. Ist in ihnen nun das C-Atom mit zwei Alkylen verbunden, so entstehen neben  $\text{CO}_2$  Ketone:

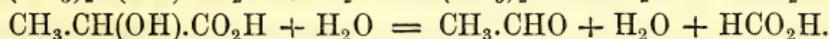
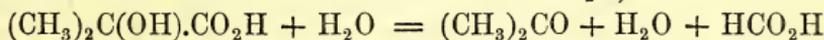


während bei seiner Bindung an nur eine Alkylgruppe zunächst Aldehyde gebildet werden:



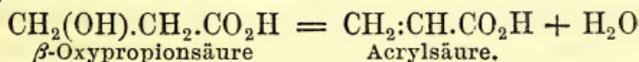
welche weiter zu Fettsäuren oxydirt werden können.

Eine ähnliche Spaltung erleiden die  $\alpha$ -Oxysäuren auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ):

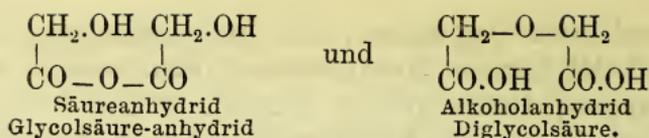


Zugleich erleiden die  $\alpha$ -Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Masse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf die Ester der  $\alpha$ -Oxysäuren statt (vgl. S. 230).

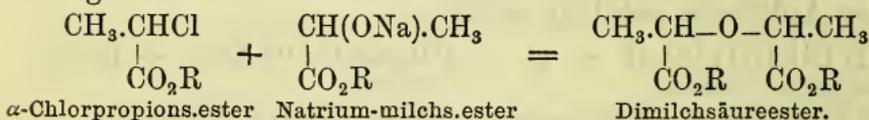
Bei den  $\beta$ -Oxysäuren findet dagegen, beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, ausschliesslich Wasserabspaltung und Bildung ungesättigter Säuren statt:



*Anhydride der Oxyfettsäuren.* Die Anhydridbildung kann bei den Oxyfettsäuren in dreierlei Weise erfolgen. Treten zwei Moleküle der Säuren in der Weise zusammen, dass das Wasser den Carboxylgruppen entnommen wird, so entstehen die wahren Säureanhydride, welche ganz den Anhydriden der Fettsäuren (s. S. 244) entsprechen; während wenn das Wasser den Alkohol-hydroxylen entstammt, die Alkohol-anhydride oder Anhydridsäuren deriviren:

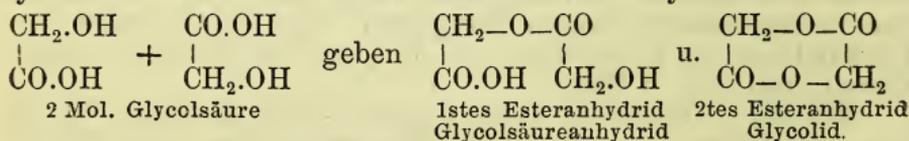


Die Säureanhydride der Oxyfettsäuren sind bis jetzt noch nicht erhalten worden. Die Alkoholanhidride, wie Diglycolsäure, welche ganz den Aethern (S. 124) entsprechen, scheinen zuweilen beim Erhitzen der Oxysäuren zu entstehen. Man gewinnt sie gewöhnlich nach ähnlichen Methoden wie die Aether (Anhydride) der Alkohole. So entsteht die Diglycolsäure (neben Glycolsäure) aus Monochloressigsäure  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H}$  bei der Einwirkung von Basen (Kalkhydrat oder Bleioxyd; ferner wird die Dimilchsäure (ihre Ester) aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester und Natriummilchsäureester gebildet:



Diese Aethersäuren (Anhydridsäuren) werden, ähnlich den Aethern der Alkohole, erst beim Erhitzen mit Salzsäure über  $100^\circ$  in die Oxysäuren gespalten

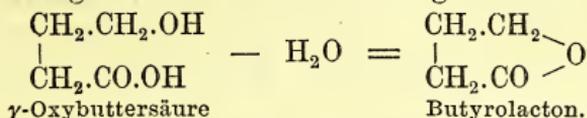
Bei der dritten Art der Anhydride, den Esteranhydriden, findet die Anhydridbildung zwischen der Carboxyl- und der Alkohol-hydroxylgruppe statt, in ähnlicher Weise wie die Ester aus Säuren und Alkoholen gebildet werden (vgl. S. 246). Treten hierbei zwei Molecüle der Oxysäuren zusammen, so kann einmalige und doppelte Esterbildung stattfinden. So entstehen aus der Glycolsäure ein erstes und ein zweites Esteranhydrid:



Aehnlich entstehen aus der Milchsäure ( $\alpha$ -Oxypropionsäure)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ : Milchsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  und sog. Lactid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (s. S. 345). Diese einfache und doppelte Esteranhydridbildung durch Zusammentritt von zwei Molecülen, zu welcher nur die  $\alpha$ -Oxysäuren befähigt sind, findet leicht beim Erhitzen derselben statt (allmählich schon beim Stehen über Schwefelsäure). Umgekehrt werden die Esteranhydride beim Erhitzen mit Wasser, durch Aufnahme von Wasser, wieder in die Oxysäuren gespalten.

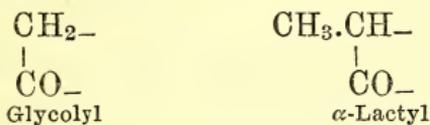
Die  $\beta$ -Oxysäuren, wie  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (s. S. 333), sind zu solchen Anhydridbildungen nicht befähigt, sondern gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Säuren über (S. 335). Dagegen vermögen die  $\gamma$ -Oxysäuren (sowohl der Mono- als

Dicarbonsäuren) innere Esteranhydride zu bilden, indem innerhalb eines einzigen Molecüls Esterbildung stattfindet:

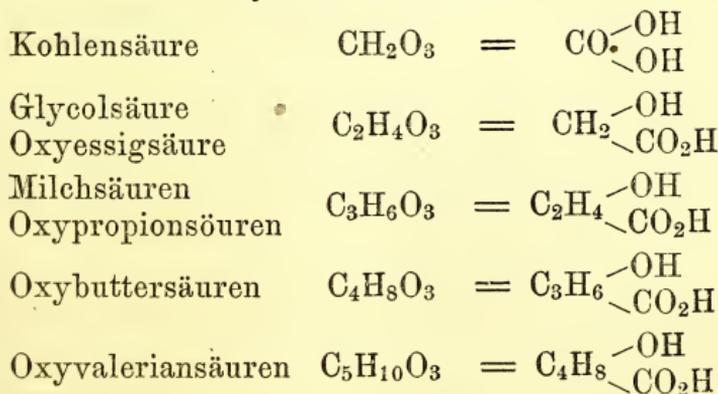


Diese innern Esteranhydride werden allgemein als Lactone bezeichnet (Fittig, Ann. 208, 111). Dieselben sind neutrale Körper und vermögen in keiner Weise sich direct mit Wasser zu den entsprechenden Säuren zu vereinigen. Beim Kochen mit Alkalien, nicht aber mit kohlen-sauren Alkalien, bilden sie Salze der  $\gamma$ -Oxysäuren; scheidet man aber letztere mittelst Mineralsäuren aus den Salzen aus, so zerfallen sie meist sogleich, namentlich beim Erwärmen der Lösungen, in Wasser und Lactone. Es scheint, dass ganz allgemein nur solche Oxycarbonsäuren zur Lactonbildung befähigt sind, in denen die Gruppen OH und CO<sub>2</sub>H sich zu einander in der Gammastellung befinden. Zu diesen Lactonen gehören unter den Benzolderivaten das Phtalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$  und das Meconin.

Die zweiwerthigen Gruppen, welche in den Oxysäuren mit den zwei Hydroxylen verbunden sind, bezeichnet man häufig als Radicale derselben:



### Oxysäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>3</sub>.



u. s. w.

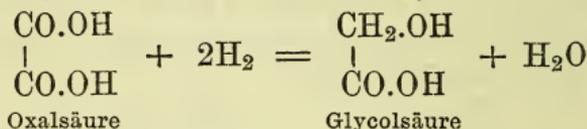
1) Das niedrigste Glied dieser Reihe, die Kohlensäure  $\text{CH}_2\text{O}_3$  oder Oxyameisensäure, welche in freiem Zustande nicht existenzfähig ist, besitzt einen von den andern Gliedern abweichenden Charakter. Wegen ihrer symmetrischen

Structur  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ , in welcher keine Verschiedenheit zwischen

den zwei Hydroxylgruppen hervortritt, ist die Kohlensäure eine wenn auch nur schwache zweibasische Säure. Wir werden daher die Kohlensäure und ihre zahlreichen Derivate später nach den andern zweiwerthigen Säuren abhandeln.

## 2) Glycolsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ .

Die Glycolsäure oder Oxyessigsäure entsteht nach den oben erwähnten allgemeinen Bildungsweisen: aus Aethylenglycol, aus Monochlor- oder Bromessigsäure, aus Amidoessigsäure  $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$  vermittelt salpetriger Säure. Ferner bildet sie sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf Oxalsäure:



und durch langsame Oxydation von Aethylalkohol mittelst Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (neben Glyoxal und Glyoxalsäure).

Am leichtesten gewinnt man die Glycolsäure aus Monochloressigsäure. Die wässrige Lösung der letzteren wird mit Kalilauge übersättigt und gekocht. Sobald die Lösung sauer geworden, fügt man wieder etwas Kalilauge hinzu und wiederholt das so lange, bis die Lösung auch nach längerem Kochen alkalisch bleibt. Hierauf neutralisirt man mit Salzsäure und fügt Kupfersulfatlösung hinzu. Es wird dann glycolsaures Kupfer als grünlicher pulverförmiger Niederschlag gefällt, der nach sorgfältigem Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Man filtrirt dann die wässrige Glycolsäurelösung vom Schwefelkupfer ab und dampft sie auf dem Wasserbade ein.

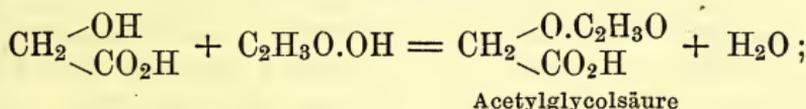
Noch einfacher gewinnt man die Glycolsäure durch Kochen der Monochloroessigsäure mit Wasser am Rückflusskühler (Ber. 9, 1197).

Die Glycolsäure wird als dicker Syrup erhalten, der über Schwefelsäure allmählich krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei  $80^\circ$  und zerfließen an der Luft; in Wasser, Alkohol und

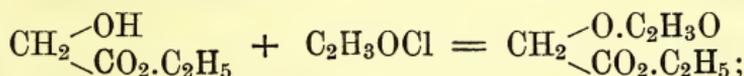
Aether sind sie leicht löslich. Beim Destilliren zersetzt sie sich unter Bildung von Trioxymethylen (v. S. 183).

Ihre Alkalisalze sind leicht zerfliesslich. Das Calciumsalz  $(C_2H_3O_3)_2Ca$  mit 3 und 4 Mol.  $H_2O$  ist in kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 80 Th. Wasser von  $10^\circ$ ) und krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz  $(C_2H_3O_3Ag)_2 + H_2O$  ist ebenfalls schwer löslich. Der Aethylester  $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5$  ist eine Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,03, die bei  $150^\circ$  siedet.

Der Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe der Glycolsäure kann durch Alkohol- und Säure-radicalc ersetzt werden. Die *Säurederivate* entstehen: 1) beim Erhitzen von Glycolsäure mit einbasischen Säuren:



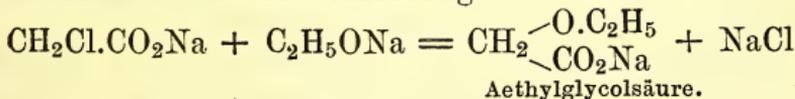
oder durch Einwirkung von Säurechloriden auf Glycolsäureester



2) durch Einwirkung der Alkalisalze der Säuren auf Monochloressigsäureester:



Die *Alkoholderivate* entstehen durch Einwirkung der Natriumalkoholate auf Monochloressigsäure:



Die Methylglycolsäure  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup O.CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$  siedet bei  $198^\circ$ ; die Aethylglycolsäure  $CH_2(O.C_2H_5).CO_2H$  bei  $206^\circ$ . Beide sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt.

Thioglycolsäure  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup SH \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , welche zugleich eine Säure und ein Mercaptan darstellt, entsteht aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat KSH; ferner aus Thiohydantoin (s. dieses), wie auch aus dessen Phenylderivaten beim Erhitzen mit Alkalien (Ann. 207, 124). Sie bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, das beim Erhitzen zersetzt wird. Fügt man

zu der Lösung der Säure etwas Eisenchlorid und neutralisirt dann mit Ammoniak, so tritt eine purpurrothe Färbung ein. Die Thioglycolsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure und bildet primäre und secundäre Salze, wie  $\text{CH}_2(\text{SAg})\text{CO}_2\text{Ag}$ , da die Sulphydrylgruppe SH ihr den Charakter der Mercaptane verleiht.

Die aus Nitrosothiohydantoin entstehende Nitrosothioglycolsäure  $\text{CH}(\overset{\text{SH}}{\underset{\text{NO}}{\text{N}}})\text{CO}_2\text{H}$  ist krystallinisch und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

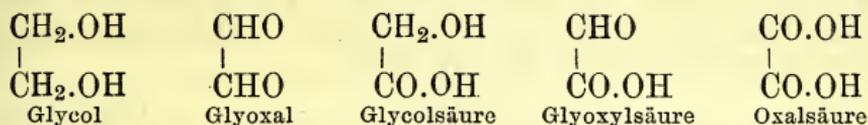
### Anhydride der Glycolsäure.

Glycolsäureanhydrid  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}\text{O}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , das erste Esteranhydrid der Glycolsäure (s. S. 336), entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf  $100^\circ$ . Ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher fester Körper, der bei  $128\text{--}130^\circ$  schmilzt. Beim Kochen mit Wasser wird es zu Glycolsäure gelöst.

Glycolid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---O---CO} \\ \text{CO---O---CH}_2 \end{array}$ , das zweite Esteranhydrid der Glycolsäure (S. 336), entsteht beim stärkern Erhitzen von Glycolsäure (auf  $250^\circ$ ) oder Tartronsäure, und wird aus glycolsaurem Kalium oder Silber durch Erhitzen gewonnen (Ber. 14, 577). Ein in Wasser fast unlösliches Pulver, das bei  $220^\circ$  schmilzt. Beim Kochen mit Wasser löst es sich zu Glycolsäure. Mit Ammoniak erwärmt bildet es Glycolamid  $\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CO}\cdot\text{NH}_2}{\text{C}}}$ , das bei  $120^\circ$  schmilzt. Während man früher das Lactid als inneres Esteranhydrid (s. S. 337)  $\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}}\text{---}$  auffasste, ist die jetzige verdoppelte Formel aus der Analogie mit dem Lactid (S. 346) erschlossen.

Diglycolsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ , das Esteranhydrid der Glycolsäure (s. S. 336) entsteht aus Monochloressigsäure beim Kochen mit Aetzkalk, Aetzbaryt, oder MgO und PbO (neben Glycolsäure); ferner durch Oxydation von Diaethylenglycol  $\text{O}\begin{array}{l} \text{---CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \\ \text{---CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{array}$  (S. 316) mittelst Salpetersäure und Platinmohr. Durch Schwefelsäure aus dem schwer löslichen Ca-salz abgeschieden, krystallisirt die Diglycolsäure in grossen rhombischen Prismen und schmilzt bei  $148^\circ$ . Beim Kochen mit Alkalien wird sie, ähnlich den Aethern, nicht verändert, sondern erst beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $120^\circ$  in Glycolsäure zerlegt. Sie ist zweibasisch und bildet primäre und secundäre Salze.

In naher Beziehung zur Glycolsäure und zum Glycol stehen Glyoxal und Glyoxylsäure:



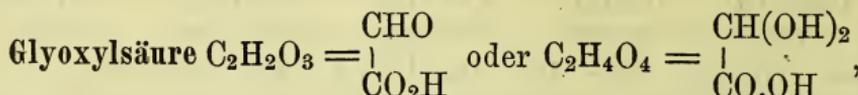
Das Glyoxal ist der Dialdehyd des Aethylenglycols, während der sog. Glycolalkohol (S. 315) den ersten oder Halb-aldehyd darstellt. Die Glyoxylsäure ist der Aldehyd der Glycolsäure und kann auch als Halbaldehyd der Oxalsäure bezeichnet werden. Glyoxal, Glycolsäure und Glyoxylsäure entstehen durch gemässigte Oxydation von Aethylenglycol, Aethylalkohol oder Aethylaldehyd mittelst Salpetersäure und gehen durch weitere Oxydation in Oxalsäure über.

Zur Darstellung von Glyoxal schichtet man in engen Glas-cylindern Alkohol oder besser wässerigen Aldehyd mit Salpetersäure ( $\text{NO}_2$  haltend), indem man letztere durch eine lange Trichterröhre auf den Boden der Cylinder fliessen lässt, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 5—6 Tage stehen (Ber. 14, 2685). Der dann nach dem Eindampfen der Mischung zur Syrupconsistenz erhaltene Rückstand enthält hauptsächlich Glyoxal, neben wenig Glycolsäure und Glyoxylsäure, welche mittelst der Calciumsalze abgeschieden werden können. Zur Gewinnung des Glyoxals versetzt man den Rückstand direct mit einer conc. Lösung von primärem Natriumsulfit, wobei die Doppelverbindung mit Glyoxal (s. unten) krystallinisch ausgeschieden wird.

Das Glyoxal  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CHO}.\text{CHO}$ , ein Dialdehyd, bildet eine weisse amorphe Masse, die an der Luft zerfliesst und auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch Oxydation geht es leicht in Glyoxylsäure und Oxalsäure über. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte in Glycolsäure übergeführt. Als Dialdehyd vereinigt es sich direct mit 2 Molekülen primärem Natriumsulfit zu krystallinischem  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{HNa})_2$ ; ferner reducirt es ammoniakalische Silberlösung. Die verdünnte Lösung wird durch Cyankalium beim Erwärmen dunkelroth gefärbt.

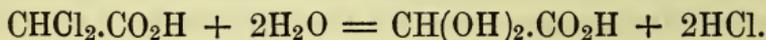
Mit conc. Ammoniak bildet Glyoxal zwei Basen: Glycosin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$  und in grösserer Menge Glyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ . Erstere ist in Wasser unlöslich und sublimirt ohne zu schmelzen in Nadeln. Das Glyoxalin (Ber. 10, 1365) ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt

bei 88—89° und siedet bei 255°. Die Dampfdichte entspricht der Formel  $C_3H_4N_2$ . Es reagirt stark alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze. Mit Methyljodid bildet es eine Base die mit dem sog. Oxalmethylin  $C_4H_6N_2$  (siehe dieses) identisch zu sein scheint (Ber. 14, 1847).



Glyoxalsäure. Wie die Aldehyde sich häufig mit 1 Mol. Wasser zu Hydraten verbinden, welche als Dihydroxylverbindungen aufzufassen sind (v. Chloralhydrat, S. 190); so zeigt auch die Glyoxylsäure ein ähnliches Verhalten. Die freie krystallinische Säure besitzt die Formel  $C_2H_3O_3.H_2O = C_2H_4O_4$ , von welcher sich auch alle ihre Salze ableiten. Sie ist daher als eine Dihydroxylverbindung aufzufassen und kann als Dioxxyessigsäure bezeichnet werden. Durch Abspaltung von Wasser wird aber in der Glyoxylsäure leicht die Aldehydgruppe CHO gebildet und verhält sie sich daher wie eine wahre Aldehydsäure.

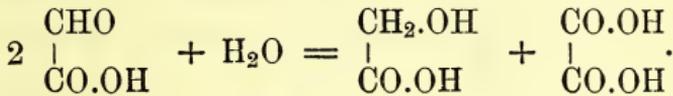
Die Glyoxylsäure entsteht durch Oxydation von Glycol, Alkohol, Aldehyd (s. oben), und wird am leichtesten aus Dichlor- oder Dibromessigsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 120° gewonnen:



Sie bildet eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen von der Formel  $C_2H_4O_4$  krystallisirt. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillirbar. Als einbasische Säure bildet sie mit 1 Aeq. der Basen Salze, welche bei 100° getrocknet der Formel  $C_2H_3MeO_4$  entsprechen; nur dem Ammoniumsalz scheint die Formel  $C_2H(NH_4)O_3$  zuzukommen. Das Calciumsalz  $(C_2H_3O_4)_2Ca$  krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Wasser (Ber. 14, 585) und ist in Wasser schwer löslich (in 140 Th. bei 18°); durch Kalkwasser wird aus der Lösung ein unlösliches basisches Salz gefällt. Das Silbersalz  $C_2H_3AgO_4$  wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Andererseits zeigt die Glyoxylsäure alle Eigenschaften eines Aldehydes. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung

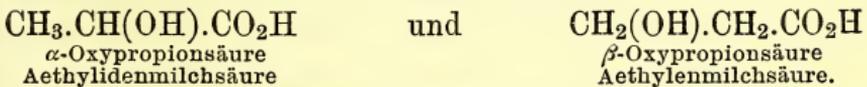
unter Spiegelbildung und verbindet sich mit den primären Sulfiten zu krystallinischen Verbindungen. Durch Oxydation (Silberoxyd) bildet sie Oxalsäure, durch Reduction (Zink und Wasser) entsteht Glycolsäure:  $\text{CHO} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Beim Kochen der Säure oder ihrer Salze mit Kalkwasser oder Alkalien entstehen, analog der Umwandlung der Aldehyde in Alkohol und Säure (v. S. 184), Glycolsäure und Oxalsäure:



Die gleiche Umsetzung erfolgt beim Zusammenwirken der Glycolsäure mit CNH-Säure und Salzsäure.

### 3) Milchsäuren oder Oxypropionsäuren $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

Es sind deren zwei Isomere möglich:



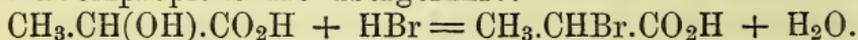
1) Die gew. **Gährungsmilchsäure** oder **Aethylidenmilchsäure**  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch eine besondere Gärung von Zucker (Milchzucker, Rohrzucker), Gummi, Stärke, bei Gegenwart von Eiweissstoffen (namentlich Casein). Sie ist daher in vielen sauer gewordenen Substanzen enthalten, so in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken — ferner im Magensaft. Die Milchsäuregärung findet durch die Einwirkung eines besonderen organisirten Fermentes statt, bei Temperaturen von  $30-45^\circ$ ; durch viel freie Säure wird sie aufgehoben, geht aber weiter, wenn die Säure durch Alkalien neutralisirt wird.

Künstlich erhält man die Gährungsmilchsäure nach den S. 330 erwähnten allgemeinen Methoden: aus  $\alpha$ -Chlor- oder Brompropionsäure beim Kochen mit Alkalien; aus  $\alpha$ -Propylen-glycol durch Oxydation mittelst Salpetersäure; aus Alanin  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$  mittelst salpetriger Säure; durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brenztraubensäure. Ferner beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohrzucker mit Wasser und 2—3 Th. Baryumhydrat auf  $160^\circ$ , und von  $\alpha$ -Dichloraceton mit Wasser auf  $200^\circ$ .

Man gewinnt die Milchsäure gewöhnlich durch Gährung von Rohrzucker. 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Grm. Weinsäure werden in 17 Liter Wasser gelöst und die Lösung einige Tage stehen gelassen. Hierauf fügt man 100 Gr. faulenden Käse, welche in 4 Litern saurer Milch zerrieben sind, und 1200 Gr. Zinkweiss hinzu und lässt 8—10 Tage bei 40—45° gähren (bei längerer Gährung geht die Milchsäure in Buttersäure über). Hierauf wird die ganze Masse zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das abgeschiedene milchsaure Zink wird mit  $H_2S$  zersetzt, die vom Schwefelzink abfiltrirte Milchsäurelösung auf dem Wasserbade eingedampft. Um die so erhaltene Milchsäure von dem in ihr gelösten Mannit (der zugleich entsteht) zu trennen, schüttelt man den Rückstand mit Aether aus, wobei der Mannit ungelöst bleibt.

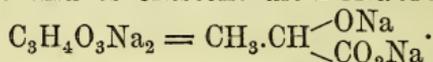
Die Gährungsmilchsäure bildet einen dicken Syrup vom sp. Gew. 1,215, der nicht krystallisirt werden konnte. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und absorhirt an der Luft Wasser. Ueber Schwefelsäure (im Exsiccator) spaltet sie sich theilweise in Wasser und ihr Anhydrid. Beim Destilliren zerfällt sie in Lactid, Aldehyd, CO und Wasser.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° zerfällt sie in Aldehyd und Ameisensäure; bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und  $CO_2$ . Durch Bromwasserstoffsäure wird sie beim Erhitzen in  $\alpha$ -Brompropionsäure übergeführt:



Durch HJ-Säure wird sie direct zu Propionsäure reducirt.

Das Natriumsalz  $C_3H_5O_3Na$  bildet eine amorphe Masse; erhitzt man es mit metallischem Natrium, so wird auch der Alkoholwasserstoff ersetzt und es entsteht die Dinatriumverbindung



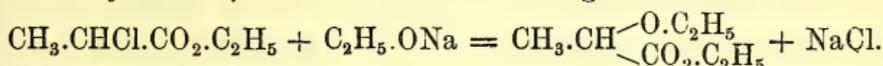
Das Calciumsalz  $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$  krystallisirt in harten Warzen, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Es löst sich in 10 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Das Zinksalz  $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$  krystallisirt in glänzenden feinen Nadeln und löst sich in 58 Th. kaltem und in 6 Th. heissem Wasser. Das Eisenoxydulsalz  $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$  ist in Wasser sehr schwer löslich und bildet Krusten, die aus feinen Nadeln bestehen. Man gewinnt es auch aus Molken durch Kochen mit Eisenfeile.

Die Salze der Milchsäure werden auch Lactate genannt.

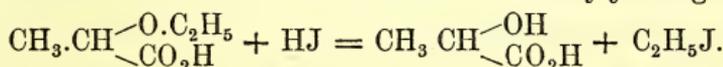
Milchsäure-aethylester  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  bildet sich beim Erhitzen von Milchsäure mit wasserfreiem Alkohol auf  $170^\circ$ . Eine neutrale Flüssigkeit, die bei  $156^\circ$  siedet; löst sich in Wasser und zersetzt sich rasch in Milchsäure und Alkohol. Kalium und Natrium ersetzen bei der Einwirkung auf den Ester den Alkoholwasserstoff; lässt man auf die so erhaltenen Metallverbindungen Aethyljodid einwirken, so entsteht

Aethylmilchsäure-aethylester  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , welcher ebenfalls durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester (oder von Lactylchlorid) mit Natriumalkoholat gebildet wird:



Eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $156^\circ$  siedet. Kocht man den Ester mit Natronlauge, so entsteht Aethylmilchsäure.

Aethylmilchsäure  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  bildet einen stark sauren Syrup und giebt krystallinische Salze, aus welchen man durch Einwirkung von Aethyljodid wieder den Diaethylester gewinnt. Durch HJ-Säure wird sie in Milchsäure und Aethyljodid gespalten:

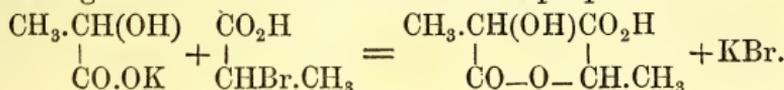


Fügt man Milchsäure zu einem Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 314), so löst sie sich zu Salpetersäuremilchsäure  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{O}.\text{NO}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , einer in Wasser wenig löslichen gelblichen Flüssigkeit, die sich leicht zersetzt; sp. Gew. 1,35.

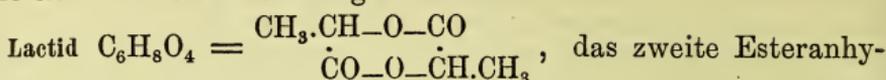
Lactylchlorid  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{CO}.\text{Cl} \end{matrix}$ ,  $\alpha$ -Chlorpropionylchlorid, wird durch Destillation eines Gemenges von trockenem milchsaurem Kalk (1 Th.) mit  $\text{PCl}_5$  (2 Th.) gewonnen; von dem zugleich gebildeten  $\text{PCl}_3\text{O}$  lässt es sich nur unvollständig durch fractionirte Destillation trennen. Mit Wasser bildet es  $\alpha$ -Chlorpropionsäure; mit Alkohol  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht wieder Milchsäure.

#### Anhydride der Milchsäure.

Milchsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , das erste Esteranhydrid der Milchsäure (s. S. 336), entsteht beim Erhitzen von Milchsäure auf  $130^\circ$  oder beim Stehen derselben über Schwefelsäure; ferner durch Einwirkung von Kaliumlactat auf  $\alpha$ -Brompropionsäure:



Eine in Wasser fast unlösliche amorphe Masse, die durch Alkalien sogleich in Milchsäure übergeführt wird.



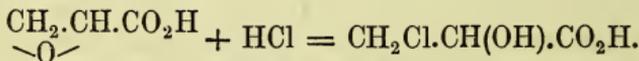
wird durch Destillation von Milchsäure erhalten, oder indem man trockene Luft durch Milchsäure leitet, die auf 150° erhitzt ist. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 124,5° und siedet bei 255°. In Wasser löst es sich sehr allmählich zu Milchsäure. Die Dampfdichte bestätigt die auch den physikalischen Eigenschaften entsprechende Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  des Lactides (Ber. 7, 755), während man früher annahm, dass es ein inneres Anhydrid  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$  darstellt (vgl. S. 337).

Dimilchsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{O} - \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ . Ihr Diaethylester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brompropionsäureester mit Kaliummilchsäureester (vgl. S. 345) in alkoh. Lösung. Er siedet gegen 235° und zerfällt mit Wasser über 100° erhitzt in Milchsäure und Alkohol.

#### Substituirte Milchsäuren.

$\beta$ -Chlormilchsäure  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_3$  entsteht: durch Oxydation von Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Chlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  mit conc. Salpetersäure; durch Addition von unterchloriger Säure  $\text{ClOH}$  zu Acrylsäure (neben  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure, S. 349):

$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  giebt  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  u.  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ;  
Acrylsäure  $\beta$ -Chlormilchsäure  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure  
 durch Addition von Chlorwasserstoff zu Epihydrinsäure (Glycid-säure):



In gleicher Weise entstehen mit  $\text{HBr}$  und  $\text{HI}$  Brom- und Jodmilchsäure (Ber. 14, 937); erstere schmilzt bei 89–90°, letztere bei 100–101°.

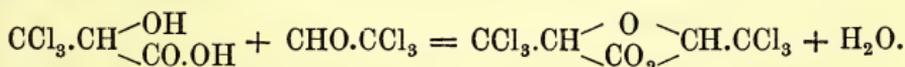
Ferner entsteht  $\beta$ -Chlormilchsäure aus Monochloraldehyd mittelst  $\text{CNH}$  und Salzsäure (s. S. 189).

Die  $\beta$ -Chlormilchsäure krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 78–79°. Durch Silberoxyd wird sie in Glycerinsäure übergeführt; durch Reduction mit  $\text{HI}$ -Säure entsteht  $\beta$ -Jodpropionsäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilösung wird sie wieder in Epihydrinsäure übergeführt (s. oben), ähnlich wie aus Glycolchlorhydrin Aethylenoxyd entsteht (s. S. 311).

**Dichlormilchsäure**  $\text{CHCl}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Dichloraldehyd mittelst des Cyanides (s. S. 331) und bildet zerfliessliche Tafeln, die bei  $77^\circ$  schmelzen. Reducirt ammoniak. Silberlösung.

**Trichlormilchsäure**  $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Chloralcyanhydrin  $\text{CCl}_3.\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{matrix}$  (S. 190) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure. Eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Masse, die bei  $105\text{--}110^\circ$  schmilzt. Wird durch Alkalien leicht in Chloral, Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Dichlor- und Monochloracrylsäure reducirt (S. 232). Ihr Aethylester schmilzt bei  $66\text{--}67^\circ$  und siedet gegen  $235^\circ$ , und wird am besten durch Erhitzen von Chloralcyanhydrin mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten.

Erhitzt man Trichlormilchsäure mit überschüssigem Chloral auf  $150^\circ$ , so entsteht Trichlormilchsäure-trichloraethyldenester:



Derselbe Körper  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$ , **Chloralid** genannt, ist zuerst durch Erhitzen von Chloral (1 Th.) mit rauchender Schwefelsäure (3 Th.) bis auf  $105^\circ$  erhalten worden. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen Prismen, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei  $114\text{--}115^\circ$  und siedet bei  $272\text{--}273^\circ$ . Mit Alkohol auf  $140^\circ$  erhitzt zerfällt er in Trichlormilchsäureester und Chloralalkoholat.

Aehnlich wie mit Trichlormilchsäure verbindet sich Chloral auch mit Milchsäure und andern Oxysäuren, wie Glycolsäure, Aepfelsäure, Salicylsäure etc. — zu ganz ähnlich constituirten Verbindungen, die man als Chloralide derselben bezeichnet.

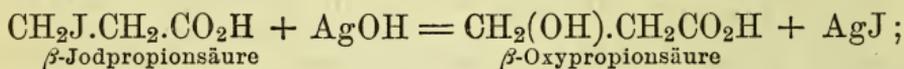
**Tribrommilchsäure**  $\text{CBr}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , aus Bromalcyanhydrin, schmilzt bei  $141\text{--}143^\circ$  und bildet mit Chloral und Bromal entsprechende Chloralide und Bromalide.

Eine besondere Modification der Gährungs- oder Aethyldenmilchsäure ist die sog. **Fleisch- oder Para-milchsäure**, welche in verschiedenen thierischen Organen, namentlich in der Fleischflüssigkeit enthalten ist. Man gewinnt sie am besten aus dem Liebig'schen Fleischextract. Da sie bei allen Umwandlungen sich ganz wie die gew. Gährungsmilchsäure verhält, so muss für sie dieselbe chemische Structur angenommen werden; man erklärt die Existenz der zwei Modi-

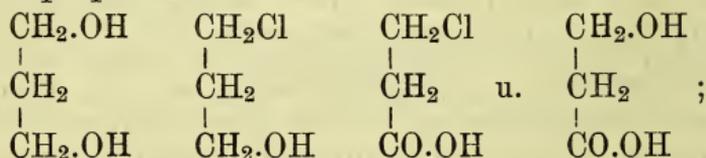
ficationen aus der Asymmetrie eines C-Atoms in der Milchsäure (v. S. 46). Die Fleischmilchsäure unterscheidet sich von der gew. Milchsäure wesentlich durch ihr optisches Verhalten, indem sie die Polarisationssebene nach rechts ablenkt, während die gew. Milchsäure inactiv ist; ferner zeigen auch ihre Salze einige Verschiedenheiten. Beim Erhitzen auf 130° bildet sie Milchsäureanhydrid (S. 345), das durch Wasser in gew. Milchsäure übergeführt wird.

Ihr Calciumsalz  $(C_3H_5O_3)_2Ca$  krystallisirt mit nur  $4H_2O$  und ist in Wasser etwas schwerer löslich als das der gew. Milchsäure. Das Zinksalz enthält  $2H_2O$ , bildet glänzende dicke Prismen und ist in Wasser viel leichter löslich (1 Th. in 17 Th. Wasser von 15°) als das Zinksalz der gew. Milchsäure.

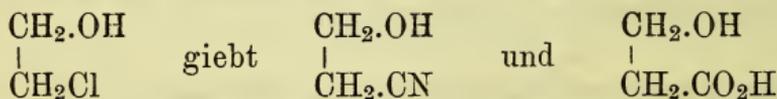
2) Aethylenmilchsäure oder Hydracrylsäure  $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$ ,  $\beta$ -Oxypropionsäure, entsteht: aus  $\beta$ -Jodpropionsäure beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd oder beim Kochen mit Wasser.



aus  $\beta$ -Propylenglycol (S. 318) durch gemässigte Oxydation, oder durch Ueberführung desselben in das Chlorhydrin und in  $\beta$ -Chlorpropionsäure:

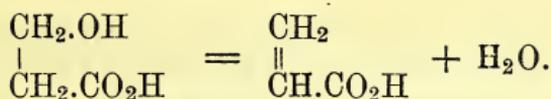


ferner aus Aethylenchlorhydrin durch Einwirkung von Cyanalkalium und Salzsäure:



und aus Aethylenoxyd mittelst  $CNH$  und  $HCl$ . Bemerkenswerth ist ferner die Bildung der Aethylenmilchsäure aus Acrylsäure beim Erhitzen mit wässriger Natronlauge auf 100°.

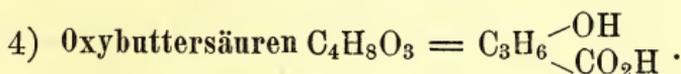
Die freie Säure bildet einen nicht krystallisirbaren dicken Syrup. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) verliert sie Wasser und bildet Acrylsäure (daher der Name Hydracrylsäure) (s. S. 335):



Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird sie wieder in  $\beta$ -Jodpropionsäure übergeführt. Mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure oxydirt, bildet sie Oxalsäure und  $\text{CO}_2$ .

Das Natriumsalz  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$  ist undeutlich krystallinisch und schmilzt unverändert bei  $142-143^\circ$ . Bei  $150^\circ$  verliert es Wasser und bildet acrylsaures Natrium. Das Calciumsalz  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet grosse rhombische Prismen, verliert bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser und schmilzt unzersetzt bei  $140-145^\circ$ ; Beim weiteren Erhitzen auf  $190^\circ$  verliert es Wasser und geht in acrylsaures Calcium über. Das Zinksalz  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in grossen glänzenden Prismen und löst sich im gleichen Theil Wasser von  $15^\circ$ ; ist die Lösung zu sehr concentrirt, so krystallisirt es nur sehr schwierig. In Alkohol ist das Zinksalz löslich, während  $\alpha$ -milchsaures und paramilchsaures Zink durch Alkohol gefällt werden.

$\alpha$ -Chlorhydracrylsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$ , aus Acrylsäure (s. S. 346) ist flüssig und wird durch nascirenden Wasserstoff wieder in Hydracrylsäure übergeführt; mit Alkalien bildet sie Glycidsäure.



Von den 5 möglichen Oxybuttersäuren sind 4 bekannt.

1)  $\alpha$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus der  $\alpha$ -Brombuttersäure beim Kochen mit feuchtem Silberoxyd oder mit Kalilauge; ferner aus Propylaldehyd mittelst CNH und Salzsäure. Sie ist krystallinisch und leicht an der Luft zerfliesslich; schmilzt bei  $43-44^\circ$ . Das Zinksalz  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Mit Chromsäurelösung oxydirt zerfällt die Säure in  $\text{CO}_2$  und Propionsäure.

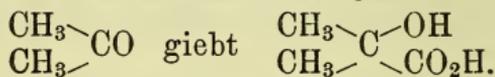
2)  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetessigsäureester (S. 266) und durch Oxydation von Aldol (S. 319) mittelst Silberoxyd. Ferner aus  $\alpha$ -Propylenchlorhydrin  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$  (S. 318) durch Einwirkung von Cyankalium und Verseifen des Cyanides. Sie bildet einen dicken, nicht krystallisirbaren Syrup und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Ca- und Zn-Salz sind amorph und in Wasser leicht löslich. Beim Er-

hitzen zersetzt sie sich (ähnlich allen  $\beta$ -Oxysäuren. s. S. 335) in Wasser und Crotonsäure  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CO}_2\text{H}$ .

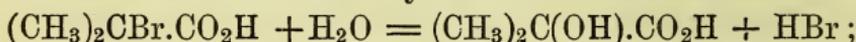
3)  $\gamma$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  ist in freiem Zustande nur wenig beständig, indem sie beim Eindampfen ihrer Lösung, gleich allen  $\gamma$ -Oxysäuren (s. S. 337), in Wasser und ihr inneres Esteranhydrid, Butyrolacton  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  zerfällt.

Ihr Na-Salz entsteht aus Bernsteinsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{matrix}$  durch Einwirkung von Natriumamalgam. Dampft man die Lösung der aus dem Baryumsalze abgeschiedenen freien Säure ein, so hinterbleibt das Butyrolacton als eine neutral reagirende dicke Flüssigkeit, die bei  $203^\circ$  siedet. Mit Basen bildet es Salze der  $\gamma$ -Oxybuttersäure (Ber. 14, 2687).

4)  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  ist zuerst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure auf Aceton erhalten (v. S. 196) und daher Acetonsäure genannt worden:



Sie entsteht ferner: aus Oxalsäureester bei der Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{J}$  und Zn (v. S. 332), daher Dimethyloxalsäure oder besser Dimethyloxyessigsäure genannt; aus  $\alpha$ -Bromisobuttersäure beim Kochen mit Barytwasser:



durch Oxydation von  $\beta$ -Isoamylenglycol mit Salpetersäure (S. 320) (daher Butylactinsäure genannt) und aus Isobuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  durch Oxydation mittelst  $\text{MnO}_4\text{K}$  (s. S. 330). Die Oxyisobuttersäure krystallisirt in feinen Prismen und ist in Wasser und Aether leicht löslich. Sie sublimirt schon bei  $50^\circ$  in langen Nadeln, schmilzt bei  $79^\circ$  und destillirt bei  $212^\circ$ . Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf ihre Ester entsteht Methylacrylsäure (S. 230). Mit Chromsäuremischung oxydirt zerfällt sie in Aceton und  $\text{CO}_2$ .

Ihr Baryumsalz  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ba}$  bildet in Wasser leicht lösliche glänzende Nadeln. Das Zinksalz  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in mikrosk. sechsseitigen Tafeln und ist in Wasser schwer löslich.

5)  $\beta$ -Oxyisobuttersäure  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$  ist noch nicht erhalten worden.

5) Oxyvaleriansäuren  $C_5H_{10}O_3 = C_4H_8 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ .

$\gamma$ -Oxyvaleriansäure  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$  zerfällt, wie alle  $\gamma$ -Oxysäuren, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, in Wasser und ihr inneres Esteranhydrid, Valerolacton  $C_5H_8O_2$  (v. S. 337). Letzteres entsteht direct aus  $\gamma$ -Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure, s. S. 235) beim Erhitzen mit Wasser über  $100^\circ$ . Leichter gewinnt man es aus  $\beta$ -Acetopropionsäure (Lävulinsäure, S. 271) durch Reduction mittelst Natriumamalgam; die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Valerolacton bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei  $-18^\circ$  nicht erstarrt und bei  $206-207^\circ$  siedet. Mischt sich mit Wasser zu einer neutralen Lösung, aus der es durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden wird. Beim Kochen mit Alkalien, Baryt oder Kalk bildet es Salze der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure (Ann. 208, 104).

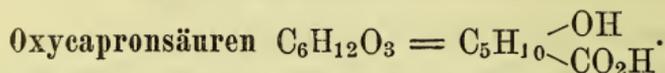
2)  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure  $(CH_3)_2CH.CH(OH).CO_2H$ , aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure und aus Isobutylaldehyd  $(CH_3)_2CH.CHO$  mittelst CNH und Salzsäure, krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, schmilzt bei  $86^\circ$  und verflüchtigt sich schon gegen  $100^\circ$ . Ihr Aethylester, bei  $175^\circ$  siedend, entsteht auch aus Oxalsäureester mittelst Zn und Isopropyljodid. Mit Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Isobutylaldehyd und Ameisensäure, durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Isobuttersäure und  $CO_2$ . Auf  $200^\circ$  erhitzt bildet sie ein lactidähnliches Anhydrid  $(C_5H_8O_2)_2(?)$  (v. S. 336), das bei  $136^\circ$  schmilzt.

3)  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$  entsteht durch Oxydation von Dimethylallylcarbinol (s. S. 107) mittelst Chromsäure und von Isopropylelessigsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$  mittelst alkalischer Chamäleonlösung (v. S. 330). Sie ist flüssig und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Durch Chromsäure wird sie zu Aceton, Essigsäure und  $CO_2$  oxydirt.

4) Methylaethoxyessigsäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix} C(OH).CO_2H$ ,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure, entsteht aus Methylaethylelessigsäure (S. 223) durch Oxydation mit Chamäleonlösung, aus Oxalsäureester mittelst  $CH_3J, C_2H_5J$  und Zink, aus Methylaethylketon mittelst CNH und Salzsäure. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei  $68^\circ$  und sublimirt bei  $100^\circ$ . Durch HJ wird sie zu Methylaethylelessigsäure reducirt, durch Chromsäure zu Methylaethylketon und  $CO_2$  oxydirt. Ihr Aethylester siedet bei  $165^\circ$ .

5)  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxybuttersäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} CH(OH) \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \end{matrix} .CO_2H$ , aus Methylacetessigsäureester  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$  (S. 268), ist flüssig und

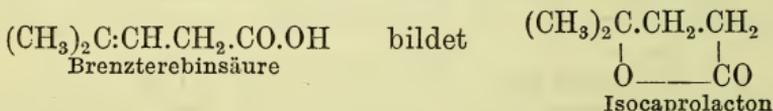
zerfällt als  $\beta$ -Oxysäure beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ in Wasser und Methylcrotonsäure.



1)  $\alpha$ -Oxycapronsäure  $CH_3(CH_2)_3CH(OH).CO_2H$  ist wahrscheinlich die sog. Leucinsäure, welche aus Leucin (S. 360) durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei  $73^\circ$  und sublimirt schon gegen  $100^\circ$ . Von ihr verschieden scheint die aus Bromcapronsäure erhaltene Oxycapronsäure zu sein, welche bei  $60-62^\circ$  schmilzt (Ber. 14, 1401).

2)  $\gamma$ -Oxycapronsäure  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$  zerfällt als  $\gamma$ -Oxysäure im freien Zustande in  $H_2O$  und ihr Lacton, Caprolacton  $C_6H_{10}O_2$ . Letzteres entsteht aus Bromcapronsäure (aus Hydro-sorbinsäure und HBr, S. 239) beim Erhitzen mit Wasser (Ann. 208, 67). Es bildet eine bei  $220^\circ$  siedende Flüssigkeit und löst sich in 5—6 Vol. Wasser von  $0^\circ$ ; beim Erwärmen scheidet sich das Caprolacton wieder aus. Durch Salpetersäure wird es zu Bernsteinsäure oxydirt.

3)  $\gamma$ -Oxyisocapronsäure  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$  zerfällt als  $\gamma$ -Oxysäure im freien Zustande in  $H_2O$  und ihr Lacton, Isocaprolacton  $C_6H_{10}O_2$ . Letzteres entsteht durch Oxydation von Isocapronsäure mittelst Chamäleon, durch Destillation von Terebinsäure (s. diese), und durch moleculare Umlagerung von Brenzterebinsäure (S. 235) beim Erhitzen für sich oder mit HBr-Säure (Ann. 208, 44 u. 55).



Das Isocaprolacton ist ein bei  $206-207^\circ$  siedendes Oel, das sich im doppelten Volum Wasser von  $0^\circ$  auflöst; beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Lactons. Durch verdünnte Salpetersäure wird im Caprolacton (wie auch im Valerolacton) eine  $CH_3$ -Gruppe zu Carboxyl oxydirt (Ber. 14, 1785).

4)  $\alpha$ -Oxyisocapronsäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$  Isobutyloxyessigsäure, entsteht aus Isoamylaldehyd  $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$  mittelst CNH und Salzsäure, und aus Isobutylchlormalonsäureester (v.S.322). Schmilzt bei  $54-55^\circ$  und wird durch Chromsäure zu Isovaleriansäure oxydirt.

5) Diaethyloxyessigsäure  $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ , aus Oxalsäureester mittelst Aethyljodid und Zink, ferner aus Diaethylketon mittelst CNH und Salzsäure erhalten, schmilzt bei  $80^\circ$  und sublimirt schon gegen  $50^\circ$ .

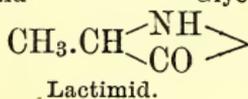
Oxyheptylsäuren  $C_7H_{14}O_3$ .

Das der  $\gamma$ -Oxyheptylsäure entsprechende Heptolacton  $C_7H_{12}O_2$  entsteht aus Teracrylsäure  $C_7H_{12}O_2$  (S. 236) durch Einwirkung von HBr-Säure, ähnlich wie Isocaprolacton aus Brenzterebinsäure gebildet wird (s. oben). Das Heptolacton ist krystallinisch, schmilzt bei  $11^\circ$  und siedet bei  $220^\circ$ ; löst sich in 12 Vol. Wasser von  $0^\circ$ .

Verschiedene höhere Oxyfettsäuren sind aus Oxalsäureester mittelst Propyljodid, Amyljodid etc. und Zink, wie auch aus höhern Acetessigsäureestern mittelst Natriumamalgam erhalten worden. In gleicher Weise entstehen auch die ungesättigten Säuren Allyloxyessigsäure  $C_3H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  und Diallyloxyessigsäure  $(C_3H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

## Amide der zweiwerthigen Säuren.

In den zweiwerthigen Säuren kann sowohl die alkoholische als auch die Säure-hydroxylgruppe durch die Gruppe  $NH_2$  ersetzt werden; im ersteren Falle entstehen die Aminsäuren oder Amidosäuren — im letzteren die isomeren Säureamide (v. S. 252). Durch Ersetzung von 2 Atomen Wasserstoff im Ammoniak durch die zweiwerthigen Säureradicale (S. 337) deriviren die Imide:



## 1) Säureamide.

Glycolsäureamid  $C_2H_5NO_2 = \text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{<OH} \\ \text{<CO.NH}_2 \end{array}$  entsteht durch directe Vereinigung von Glycolid (S. 340) mit trockenem Ammoniak beim Erwärmen, und beim Erhitzen von saurem tartronsaurem Ammonium auf  $150^\circ$ .

Es krystallisirt in Nadeln, die bei  $120^\circ$  schmelzen, besitzt einen süßlichen Geschmack und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Glycolsäure und Ammoniak.

Milchsäureamid, Lactamid  $C_3H_7NO_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{<OH} \\ \text{<CO.NH}_2 \end{array}$  entsteht durch Vereinigung von Lactid mit Ammoniak, und beim Erwärmen von Milchsäure-aethylester mit Ammoniak. Es bildet

in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei  $74^{\circ}$  schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Milchsäure und Ammoniak.

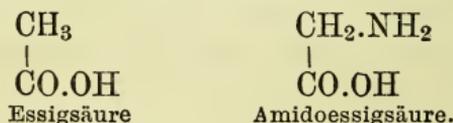
Milchsäureimid. Lactimid  $C_3H_5NO = C_3H_4O:NH$  entsteht beim Erhitzen von Alanin  $CH_3.CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$  in einem Strom von Chlorwasserstoff bei  $180-200^{\circ}$ . Farblose Blättchen oder Nadeln, die bei  $275^{\circ}$  schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

## 2) Aminsäuren oder Amidosäuren.

In den Aminsäuren ist die alkoholische Hydroxylgruppe der zweiwerthigen Säuren durch die Amidgruppe  $NH_2$  vertreten:



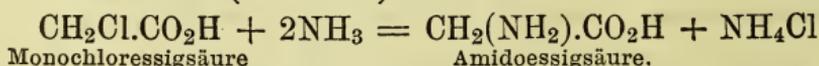
Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidgruppe:



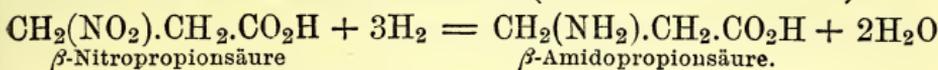
Sie werden daher gewöhnlich als Amidofettsäuren bezeichnet. Von den isomeren Säureamiden unterscheiden sie sich wesentlich durch die feste Bindung der Amidgruppe, welche durch Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann (ähnlich wie in den Aminen). Natürlich gebildet finden sich mehrere dieser Amidosäuren in thierischen Organismen, in welchen ihnen eine wichtige physiologische Bedeutung zukommt. Nach ihren wichtigsten Repräsentanten bezeichnet man sie auch als Alanine oder Glycocolle.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der Amidosäuren sind folgende:

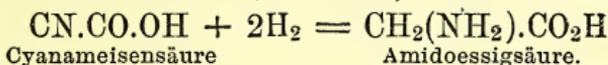
1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak, ähnlich wie aus den Alkylhaloiden die Amine gebildet werden (v. S. 148):



2) Reduction der Nitro- und Nitroso-säuren (S. 217) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure):

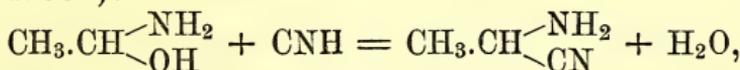


3) Umwandlung der Cyanfettsäuren (S. 258) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder beim Erhitzen mit HJ-Säure), ähnlich wie die Amine aus den Alkylcyaniden entstehen (s. S. 295):



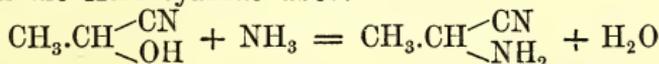
Aehnlich entsteht auch aus Dicyan CN.CN zunächst Cyanaeisensäure und dann Glycocoll.

4) Synthetisch können die Amidosäuren aus den Aldehydammoniaken beim Erhitzen mit CNH-Säure und Salzsäure gewonnen werden. Es entstehen zunächst Cyanide (vgl. S. 185 u. 331):

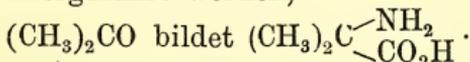


aus denen dann beim Kochen mit Salzsäure die Amidosäuren gebildet werden.

Vorteilhafter geht man von den Cyaniden der Aldehyde (S. 185) aus, führt letztere mittelst alkoh. Ammoniak (in aequiv. Menge) in die Amidcyanide über:



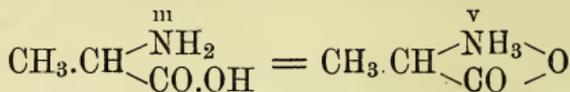
und verseift dann mit Salzsäure (Ber. 14, 1965). Nach diesem Verfahren können auch die Ketone mittelst der Cyanide (s. S. 196) in Amidosäuren übergeführt werden,



Die aus den Aldehyden und den Ketonen entstehenden Amidosäuren sind in ihrem Verhalten sehr ähnlich. In gleicher Weise können die Aldehyde auch mittelst Cyanammonium in Amidosäuren übergeführt werden (Ber. 14, 2686).

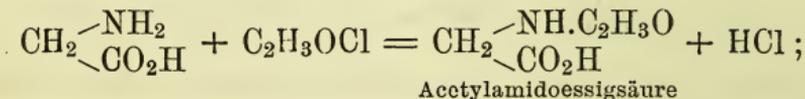
Da die Amidosäuren eine Carboxyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind sie zugleich Säuren und Basen (Amine). Sie bilden daher sowohl mit Metalloxyden als auch mit Säuren salzähnliche Verbindungen; ferner vermögen sie auch mit einigen Salzen sich direct zu vereinigen. Da aber die Carboxyl- und die Amidogruppe sich gegenseitig neutralisiren,

so sind die Amidosäuren neutral reagirende Körper, und ist es sehr wahrscheinlich dass beide Gruppen zu einem Ammoniumsalze zusammentreten:

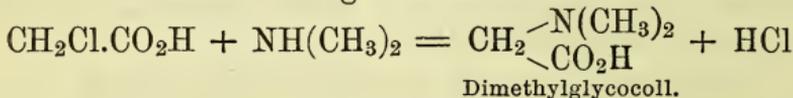


Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des Trimethylglycocolls oder Betaïns (v. S. 324). Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt.

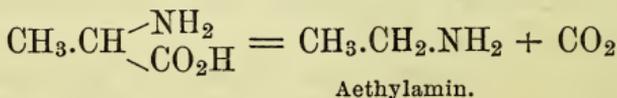
Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe auch durch Alkoholradicale unter Bildung von Estern vertreten werden, die jedoch nur wenig beständig sind. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. Man gewinnt die Säurederivate durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren oder ihre Ester:



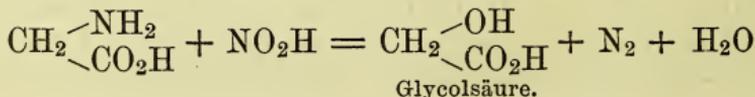
während die Alkoholderivate aus den substituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine entstehen:



Die Alanine sind krystallinische Körper von meist süßlichem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol und Aether sind sie meist unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert; beim Schmelzen aber zerfallen sie in Salze der Fettsäuren und in Ammoniak. Bei der trockenen Destillation (namentlich bei Zusatz von Baryt) werden sie in Amine und Kohlendioxyd zerlegt:



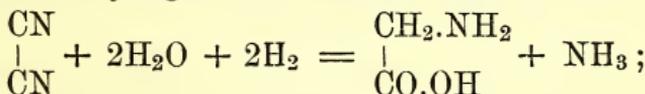
Durch Einwirkung von salpetriger Säure gehen sie in Oxy-säuren über:



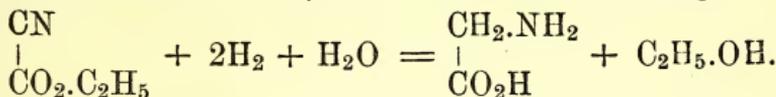
Zu den Amidosäuren gehört auch das S. 327 beschriebene Taurin.

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$
Alanin	$C_3H_7NO_2$
Propalanin	$C_4H_9NO_2$
Butalanin	$C_5H_{11}NO_2$
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$

1) Glycocoll  $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$ , Amidoessigsäure, bildet sich bei der Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen, wie der Hippursäure, der Glycocholsäure, des Leims (daher der Name Glycocoll, Leimsüss) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Synthetisch erhält man es: durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniak; durch Einleiten von Cyangas in kochende Jodwasserstoffsäure:



ferner durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Cyankohlen säureester (S. 362) in alkoholischer Lösung:



Zur Darstellung des Glycocolls aus Leim übergiesst man zer kleinerten Leim (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.), lässt einen Tag stehen, fügt dann 8 Th. Wasser hinzu und kocht einige Zeit unter Erneuerung des verdampften Wassers. Hierauf neutralisirt man mit Kreide, filtrirt und verdampft das Filtrat. Das so erhaltene Glycocoll krystallisirt man aus verdünntem heissem Alkohol um, zur Trennung von etwas mitgebildetem Leucin.

Am leichtesten gewinnt man das Glycocoll aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll  $CH_2 \begin{array}{l} \nearrow NH.C_7H_5O \\ \searrow CO_2H \end{array}$ ). Man kocht letztere mit concentrirter Salzsäure (4 Th.) etwa eine Stunde, lässt erkalten, filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab und verdampft die Lösung. Das erhaltene HCl-Glycocoll wird mit Wasser und Bleioxyd gekocht, das Bleichlorid abfiltrirt und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Beim Verdampfen der filtrirten Lösung scheidet sich Glycocoll krystallinisch ab.

Das Glycocoll krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen Säulen, die in 4 Th. kalten Wassers löslich sind; in

absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Es besitzt einen süsslichen Geschmack, schmilzt bei  $170^{\circ}$  und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in Methylamin und  $\text{CO}_2$ ; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Glycolsäure. Mit Eisenchlorid giebt das Glycocoll eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren aufgehoben, durch Ammoniak aber wiederhergestellt wird.

Mit Salzsäure bildet Glycocoll die Verbindungen:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$  und  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) \cdot \text{HCl}$ ; die erstere entsteht bei überschüssiger Salzsäure und krystallisirt in langen Prismen. Das salpetersaure Salz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$  bildet grosse Prismen.

Die wässrige Lösung des Glycocolls löst viele Metalloxyde zu Salzen. Besonders charakteristisch ist das Kupfersalz  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , das aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glycocoll in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$  krystallisirt über Schwefelsäure. Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen, wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3\text{K}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$ , sind meist krystallinisch.

Der Aethylester des Glycocolls  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  zerfällt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in Glycocoll und Alkohol. Er entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf die HJ-Verbindung, welche durch Erhitzen von Glycocoll mit Aethyljodid in alkoholischer Lösung erhalten wird und grosse rhombische Krystalle bildet.

Das Glycocollamid  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ , Amidoessigsäureamid, entsteht durch Erwärmen von Glycocoll mit alkoholischem Ammoniak auf  $160^{\circ}$ . Eine weisse Masse, in Wasser leicht löslich, die stark alkalisch reagirt. Das HCl-Salz entsteht auch durch Erhitzen von Chloressigsäureester mit alkoh. Ammoniak auf  $70^{\circ}$ .

Methylglycocoll  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Sarkosin, wird durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure erhalten (S. 356) und entsteht ebenfalls aus Kreatin und Caffein beim Erhitzen mit Barythydrat. Es krystallisirt in rhombischen Säulen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Schmilzt gegen  $100^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt. Mit Säuren bildet es sauer reagirende Salze. Mit Natronkalk geglüht entwickelt es Methylamin. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die Nitrosoverbindung  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ .

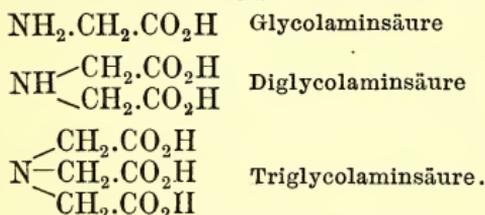
Als Trimethylglycocoll  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CO}_2\text{O} \end{array}$ , ist das S. 324 beschriebene Betain aufzufassen.

Aethylglycocoll  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Aethylamin erhalten, bildet zerfliessliche Blätter; es vereinigt sich mit Säuren, Basen und Salzen.

Diaethylglycocoll  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , aus Monochloressigsäure und Diaethylamin, bildet zerfliessliche Krystalle und sublimirt schon unter  $100^\circ$ .

Acetylglycocoll  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Acetursäure, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber und von Acetamid auf Monochloressigsäure. Krystallisirt in kleinen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bräunt sich bei  $130^\circ$ . Es verhält sich als einbasische Säure.

Das Glycocoll kann als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem 1 H durch die einwerthige Gruppe  $-\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  vertreten ist. Es ist hieraus ersichtlich, dass auch 2 und 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak durch diese Gruppe vertreten werden können:



Es entstehen diese Verbindungen, neben Glycocoll, beim Kochen von Monochloressigsäure mit conc. wässrigem Ammoniak. Die Lösung wird concentrirt, vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und mit Bleioxyd gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Bleisalz der Triglycolaminsäure aus, während Glycocoll und diglycolaminsaures Blei in Lösung bleiben. Zur Abscheidung der letzteren Säure fällt man mit Schwefelwasserstoff und kocht die filtrirte Lösung mit Zinkcarbonat; es scheidet sich dann das schwerlösliche diglycolaminsaure Zink aus, während Glycocoll in Lösung bleibt.

Die Diglycolaminsäure und Triglycolaminsäure sind krystallinische Körper und bilden mit Säuren und Basen Salze; erstere ist zweibasisch, letztere dreibasisch. Die Diglycolaminsäure bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

2) Amidopropionsäuren  $C_3H_7NO_2 = C_3H_5(NH_2)O_2$ .

1)  $\alpha$ -Amidopropionsäure  $CH_3.CH(NH_2)CO_2H$ , Alanin, entsteht aus  $\alpha$ -Chlor- und Brompropionsäure mittelst Ammoniak, und aus Aldehydammoniak mit CNH und Salzsäure (vgl. S. 355). Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten harten Nadeln und besitzt einen süsslichen Geschmack. Es löst sich in 5 Th. kalten Wassers, schwieriger in Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es und sublimirt unzersetzt; bei raschem Erhitzen zerfällt es in Aethylamin und Kohlendioxyd. Durch salpetrige Säure wird es in  $\alpha$ -Milchsäure übergeführt.

2)  $\beta$ -Amidopropionsäure  $CH_2(NH_2).CH_2.CO_2H$ , aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und aus  $\beta$ -Nitropropionsäure (S. 355), krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen sublimirt es unter theilweiser Zersetzung. Seine Kupferverbindung ist weit löslicher als die des isomeren Alanins.

3) Amidobuttersäuren  $C_4H_7(NH_2)O_2$ .

1)  $\alpha$ -Amidobuttersäure  $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ , Propalanin, aus  $\alpha$ -Brombuttersäure, krystallisirt in kleinen Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

2)  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure  $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$  entsteht aus Acetylarnstoff beim Erhitzen mit Salzsäure, und aus Aceton mittelst CNH,  $NH_3$  und Salzsäure (S. 355). Ferner durch Oxydation von Diacetonamin mit Chromsäure (neben Amidoisovaleriansäure, s. S. 200). Sie krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln und sublimirt gegen  $220^\circ$  ohne zu schmelzen.

4)  $\alpha$ -Amido-isovaleriansäure  $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CO_2H$ , Butalanin, findet sich in der Bauchspeicheldrüse der Ochsen und entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisovaleriansäure. Es bildet glänzende Prismen und sublimirt ohne zu schmelzen; in Wasser und Alkohol ist es schwerer löslich als Leucin.

5)  $\alpha$ -Amido-capronsäure  $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$ , Leucin, findet sich in verschiedenen thierischen Säften, namentlich in der Bauchspeicheldrüse, und entsteht aus den Eiweisskörpern beim Verwesen oder beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Das künstlich aus Bromcapronsäure und aus Valeraldehyd erhaltene Leucin scheint ein isomeres darzustellen.

Das Leucin krystallisirt in glänzenden Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, schmilzt bei  $170^{\circ}$  und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt; rasch erhitzt zerfällt es in Amylamin und  $\text{CO}_2$ . Es löst sich in 27 Th. kalten Wassers und in heissem Alkohol.

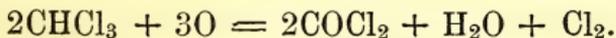
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Leucinsäure (S. 352). Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Ammoniak und valeriansaures Kalium. Bei der Oxydation mit Bleihyperoxyd entsteht Valeronitril  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.CN}$ .

### Kohlensäure und deren Derivate.

Die nur in ihren Derivaten bestehende Kohlensäure  $\text{CO}_3\text{H}_2$  (S. 338) kann als Oxyameisensäure  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  aufgefasst werden. Ihrer symmetrischen Structur wegen zeigt sie aber ein von den anderen Oxysäuren mit 3 Atomen Sauerstoff abweichendes Verhalten; sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den wahren zweibasischen Dicarbonsäuren — weshalb wir sie auch getrennt abhandeln.

Kohlenoxyd  $\text{CO}$  und Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$ , das Anhydrid der Kohlensäure, sind schon in der anorganischen Chemie abgehandelt worden. Als empfindliches Reagens auf  $\text{CO}$  dient mit Palladiumchlorürlösung befeuchtetes Papier, das dadurch geschwärzt wird.

Carbonylchlorid  $\text{COCl}_2$ , Phosgengas, Chlorkohlenoxyd, entsteht durch directe Vereinigung von  $\text{CO}$  mit  $\text{Cl}_2$  im Sonnenlicht (im zerstreuten Licht vereinigen sie sich nur langsam); ferner beim Durchleiten von  $\text{CO}$  durch kochendes  $\text{SbCl}_5$  und bei der Oxydation von Chloroform (2 Th.) mit einem Gemenge von concentr. Schwefelsäure (50 Th.) und  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  (5 Th.):

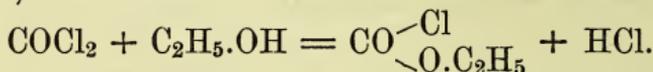


Am leichtesten gewinnt man es durch Leiten von  $\text{CO}$  und  $\text{Cl}_2$  über gepulverte Knochenkohle unter Abkühlen (Paterno). Anstatt das Gas zu condensiren fängt man es in abgekühltem Benzol auf.

Es ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet, die

bei  $+8^{\circ}$  siedet. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in  $\text{CO}_2$  und  $2\text{HCl}$ .

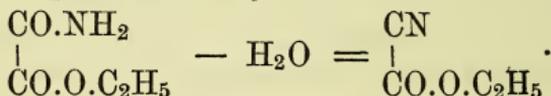
Lässt man Chlorkohlenoxyd auf wasserfreie Alkohole einwirken, so entstehen die Ester der **Chlorkohlensäure**:



Richtiger bezeichnet man sie als Ester der **Chlorameisensäure**  $\text{CClO.OH}$  (vgl. S. 211). Es sind das flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreien Alkoholen erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester.

Der Methylester  $\text{CClO.O.CH}_3$  siedet bei  $71,4^{\circ}$ , der Aethylester  $\text{CClO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  bei  $94^{\circ}$ , der Propylester bei  $115^{\circ}$ , der Isobutylester bei  $128,8^{\circ}$ , der Isoamylester bei  $154^{\circ}$  (Ber. 13, 2417).

**Cyankohlensäureaethylester**  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , oder Cyanameisensäureester, entsteht durch Destillation von Oxaminsäureester mit Phosphorsäureanhydrid oder besser mit  $\text{PCl}_5$ :

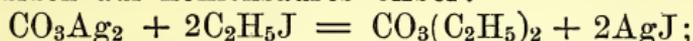


Eine scharf riechende bei  $115$ — $116^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, aber dadurch allmählich in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CNH}$  und Alkohol zersetzt wird. Durch Zink und Salzsäure wird er in Glycocoll (S. 357) übergeführt. Mit concentrirter Salzsäure zerfällt er in Oxalsäure und Ammoniumchlorid. Durch Brom oder wasserfreie  $\text{HCl}$  bei  $100^{\circ}$  wird er in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei  $165^{\circ}$  schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie  $(\text{CN.CO}_2\text{K})_n$  bildet.

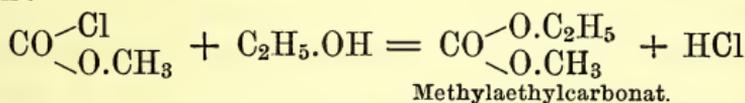
Der Methylester  $\text{CN.CO}_2.\text{CH}_3$  siedet bei  $100$ — $101^{\circ}$ .

Die primären Ester der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Das Kaliumsalz der **Aethylkohlen-säure**  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OK} \end{array}$  scheidet sich beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser wird es in Kaliumcarbonat und Alkohol zerlegt.

Die neutralen Ester entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlenstoffsaures Silber:

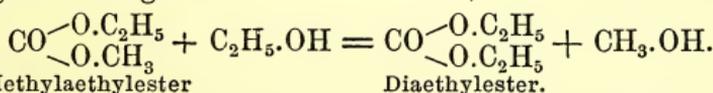


ferner durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf Alkohole, wobei auch gemischte Ester erhalten werden können:



Methylaethylcarbonat.

Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:



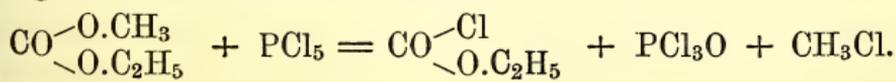
Methylaethylester

Diaethylester.

Die Reaction muss daher, zur Gewinnung der gemischten Ester, bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäure-aethylester mit Methylalkohol reagirt; in beiden Fällen resultirt derselbe Kohlensäure-methylaethylester (Ber. 13, 2417). Es findet hierdurch die *Gleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten, welche schon früher vielfach durch directe Versuche (so an den gemischten Ketonen) erwiesen war, eine weitere Bestätigung (vgl. S. 21).

Die neutralen Kohlensäureester sind aetherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser nicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methylaethylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 369) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  wird in ihnen eine Alkylgruppe, und zwar bei den gemischten Estern stets die niedere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern elimirt:

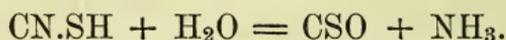


Kohlensäuremethylester  $\text{CO}_3(\text{CH}_3)_2$ , entsteht auch aus Chlorameisensäureester beim Erhitzen mit Bleioxyd und siedet gegen  $91^\circ$ . Der Methylaethylester  $\text{CO}_3 \begin{array}{l} \text{---CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{---C}_2\text{H}_5 \end{array}$  siedet bei  $109^\circ$ . Der Aethylester  $\text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht auch aus Oxal-säureaethylester  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  beim Erwärmen mit Natrium oder

Natriumalkoholat (unter Entwicklung von CO); er siedet bei 126°. Der Methylpropylester  $\text{CO}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$  siedet bei 130°.

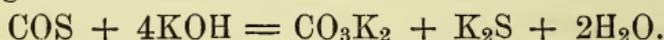
Das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlensulfid CS ist nicht bekannt.

**Kohlenoxysulfid** COS findet sich in einigen Mineralquellen und entsteht auf sehr verschiedene Weise, so beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch glühende Röhren. Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen von Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser verdünnt ist:



Um es zu reinigen leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthio-kohlensäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{array}$  (S. 368) mittelst verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, von schwachem eigenthümlichem Geruch, das leicht entzündlich ist und mit Luft explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Volum Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt nach der Gleichung



**Thiocarbonylchlorid**  $\text{CSCl}_2$  entsteht durch Einwirkung von Chlor auf  $\text{CS}_2$  und beim Erhitzen von  $\text{CS}_2$  mit  $\text{PCl}_5$  im zugeschmolzenen Rohr auf 200°:  $\text{CS}_2 + \text{PCl}_5 = \text{CSCl}_2 + \text{PCl}_3\text{S}$ . Es ist eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und bei 70° siedet. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in eine polymere krystallinische Verbindung, die bei 112° schmilzt und bei 180° wieder den flüssigen Körper bildet.

**Kohlendisulfid**  $\text{CS}_2$ , Schwefelkohlenstoff, wird durch Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen erhalten. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,297 bei 0°, die bei 47° siedet. Um es zu reinigen, destillirt man den käuflichen Schwefelkohlenstoff über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; es besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt sich mit Alkohol und Aether. Es dient als

vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein Hydrat  $2\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das bei  $-3^\circ$  wieder zerfällt.

Zur Nachweisung geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man es mittelst alkoholischer Kalilösung in xanthogensäures Kalium und dann in das Kupfersalz über (S. 367). Noch empfindlicher ist die Bildung der hellrothen Verbindung von  $\text{CS}_2$  mit Triäthylphosphin (s. S. 160 u. Ber. 13, 1732).

Durch trockenes Chlorgas entstehen aus  $\text{CS}_2$  Schwefelchlorür und Thiocarbonylchlorid  $\text{CSCl}_2$ . Durch Chlormischungen entsteht der Körper  $\text{CSCl}_4 = \text{CCl}_3\text{.SCl}$ , eine gelbe bei  $146^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Oxydationsmittel in  $\text{CCl}_3\text{.SO}_2\text{Cl}$  (S. 145) übergeführt wird. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure wird Schwefelkohlenstoff in  $\text{CSH}_2$  (S. 186) übergeführt.

Das Kohlendisulfid kann als das Anhydrid der Trithiokohlensäure  $\text{CS}_3\text{H}_2$  bezeichnet werden und entspricht ganz dem Kohlendioxyd. Es vereinigt sich direct mit Schwefelmetallen zu Trithiokohlensäure-Salzen.

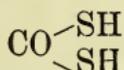
Trithiokohlensäure  $\text{CS}_3\text{H}_2 = \text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ , wird aus ihren Alkalisalzen durch Salzsäure als rothbraune, ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Das Natriumsalz  $\text{CS}_3\text{Na}_2$  wird durch Zusatz von Alkohol und Aether aus der Lösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelnatrium als dicke rothe Flüssigkeit ausgeschieden, die in Wasser leicht löslich ist. Das Bariumsalz  $\text{CS}_3\text{Ba}$  scheidet sich als gelbes kryst. Pulver aus, wenn man wässrige  $\text{BaS}$ -Lösung mit  $\text{CS}_2$  schüttelt.

Der Aethylester der Trithiokohlensäure  $\text{CS} \begin{matrix} \text{S.C}_2\text{H}_5 \\ \text{S.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid in alkoholischer Lösung auf das Natriumsalz der Trithiokohlensäure. Es bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei  $240^\circ$  siedet. Mit 2 Atomen Chlor oder Brom vereinigt es sich zu rothen krystallinischen Verbindungen, welche mit Wasser wieder den Ester regeneriren. Der Methylester  $\text{CS}(\text{S.CH}_3)_2$  siedet bei  $204\text{--}205^\circ$ . Der Aethylenaether  $\text{CS} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4$  wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf das Natriumsalz erhalten und bildet grosse gelbe Krystalle, die bei  $36,5^\circ$  schmelzen; in Aether ist er leicht löslich, schwerer in Alkohol. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, ver-

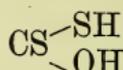
wandelt er sich in Dithiokohlensäure-aethylenester  $\text{COS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ , der in Tafeln krystallisirt und bei  $31^\circ$  schmilzt.

Die Aethyltrithiocarbonsäure  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{S.C}_2\text{H}_5 \\ \text{SH} \end{array}$  ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{S.C}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{array}$  entsteht durch directe Vereinigung von  $\text{CS}_2$  mit Kaliummercaptid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SK}$ .

Der Formel der zweifach geschwefelten Kohlensäure  $\text{COS}_2\text{H}_2$  entsprechen 2 Structurfälle:

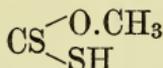


Dithiokohlensäure

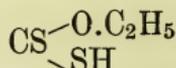


Thiosulfkohlensäure. \*)

Die freien Säuren sind nicht bekannt, es existiren aber Dialkylester derselben. Die Thiosulfkohlensäure vermag auch primäre Ester oder Aethersäuren der Form  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{SH} \end{array}$  zu bilden, welche man als Xanthogensäuren bezeichnet:

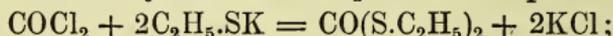


Methylxanthogensäure



Aethylxanthogensäure.

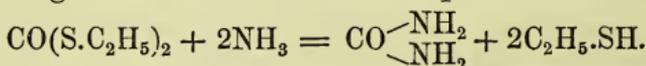
Die Ester der Dithiokohlensäure  $\text{CO}(\text{SH})_2$  entstehen bei der Einwirkung von Carboxylchlorid  $\text{COCl}_2$  auf Mercaptide:



ferner aus den Thiocyansäureestern (den Rhodanalkylen, S. 291) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:



Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoh. Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten, unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

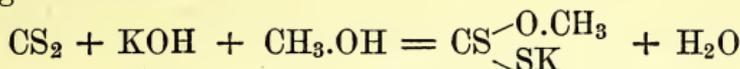


Der Methylester  $\text{CO}(\text{S.CH}_3)_2$  siedet bei  $169^\circ$ , der Aethylester  $\text{CO}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$  bei  $196^\circ$ .

Die Salze der Xanthogensäuren  $\text{R.O.CS.SM}'$  entstehen

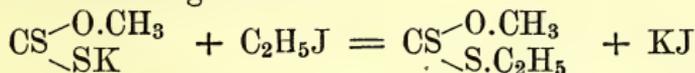
\*) Zur Unterscheidung isomerer Verbindungen ist der zweiwerthig an Kohlenstoff gebundene Schwefel mit Sulf, der einwerthig gebundene (wie in der Thioessigsäure) mit Thio bezeichnet.

durch Zusammenwirkung von  $\text{CS}_2$  und Aetzalkalien in einer Lösung der Alkohole:



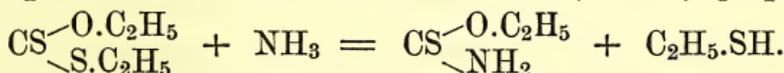
Methylxanthogens. Kalium.

Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren:

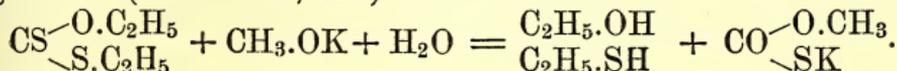


Methylxanthogens. aethylester.

Die Ester sind in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden sie in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 372) gespalten:



Durch Alkalialkoholate werden, unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol, Salze der Alkylthiokohlensäuren (S. 368) gebildet (v. Ber. 13, 530):



Aethylxanthogensäure  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CS}.\text{SH}$  wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche schon gegen  $25^\circ$  sich in Alkohol und  $\text{CS}_2$  zersetzt.

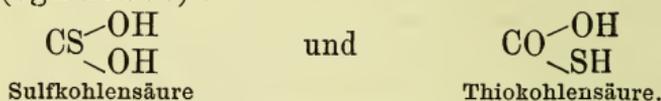
Das Kaliumsalz der Xanthogensäure  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CS}.\text{SK}$  scheidet sich beim Mengen von alkoh. Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff in seideglänzenden gelben Nadeln aus, die in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig löslich sind. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, und werden aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten; das Kupfersalz fällt als gelber Niederschlag aus, der sich beim Trocknen zersetzt.

Fügt man zu dem Kaliumsalz alkoh. Jodlösung, so entsteht die Verbindung  $\begin{array}{l} \text{S}.\text{CS}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S}.\text{CS}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , ähnlich wie aus Thioessigsäure Aethyldisulfid gebildet wird (s. S. 246). In Wasser unlösliche glänzende Krystalle, die bei  $28^\circ$  schmelzen.

Der Aethylester der Aethylxanthogensäure  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CS}.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5$  wird aus dem Kaliumsalz durch Einwirkung von Aethylchlorid erhalten und bildet ein farbloses Oel, das bei  $200^\circ$  siedet.

Die anderen Alkylxanthogensäuren sind der Aethylxanthogensäure ganz ähnlich. Methylxanthogensäure-aethylester  $\text{CH}_3.\text{O}.\text{CS}.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5$  und Aethylxanthogensäure-methylester  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CS}.\text{S}.\text{CH}_3$  siedeln beide bei  $184^\circ$ ; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. oben).

Wie die zweifach geschwefelte Kohlensäure, so existirt auch die einfach geschwefelte Kohlensäure in 2 isomeren Formen (vgl. S. 366) :



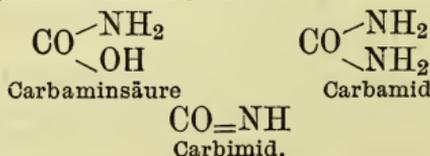
Beide Säuren sind in freiem Zustande nicht beständig, geben aber isomere Dialkylester. Die Thiokohlensäure vermag auch, ähnlich der Xanthogensäure, Aetherthiokohlensäure Salze der Formel  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{SK} \end{array}$  zu bilden.

**Sulfkohlensäure.** Ihr Aethylester  $\text{CS}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht aus Schwefelcarbonylchlorid  $\text{CSCl}_2$  und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von  $\text{S}_2(\text{CS}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (s. S. 367). Eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $161\text{--}162^\circ$  siedet. Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt der Ester in Alkohol und Rhodanammonium  $\text{CN}.\text{S}.\text{NH}_4$ ; mit alkoh. Kalilauge entsteht neben Alkohol Aethylthiokohlensäures Kalium.

**Aethylthiokohlensäure.** Ihr Kaliumsalz  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{SK} \end{array}$  entsteht aus den Aethylxanthogensäure-estern mittelst alkoholischem Kali (s. S. 367), ferner durch Vereinigung von  $\text{CO}_2$  mit Kaliummercaptid  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SK}$ . Es krystallisirt in Nadeln und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Mit Aethyljodid entsteht aus dem Kaliumsalz Aethylthiokohlensäure-aethylester  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{S}.\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , welcher auch aus Chlorkohlensäureester  $\text{COCl}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$  und Natriummercaptid gebildet wird. Eine bei  $156^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan.

### Amidderivate der Kohlensäure.

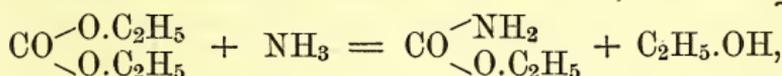
Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure ganz ähnliche Amidderivate wie die zweibasischen Dicarbonsäuren:



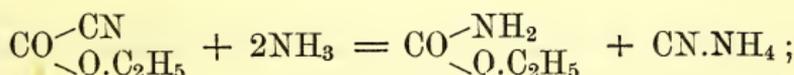
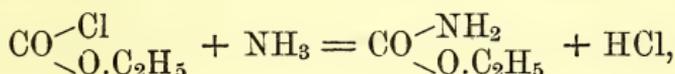
Die Carbaminsäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$  ist in freiem Zustande nicht

darstellbar. Ihr Ammoniumsalz  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O.NH}_4 \end{array}$  scheint im käuflichen Ammoniumcarbonat enthalten zu sein, und entsteht durch directe Vereinigung von  $2\text{NH}_3$  mit  $\text{CO}_2$ . Es bildet eine weisse Masse, die bei  $60^\circ$  in  $2\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Die wässrige Lösung wird durch Salze der Erd- und Schwermetalle nicht gefällt; erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem die Carbaminsäure durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure übergeht. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf  $130\text{--}140^\circ$ , so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

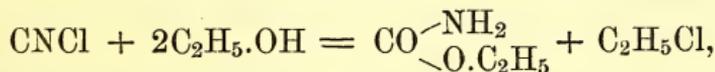
Die Ester der Carbaminsäure, Urethane genannt, entstehen: bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäureester bei gew. Temperatur:



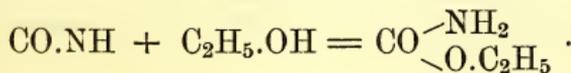
ferner auf die Ester der Chlorkohlensäure und der Cyankohlensäure:



beim Einleiten von Cyanchlorid in Alkohole:



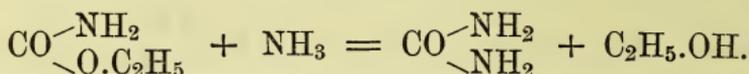
und durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkoholen:



Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophanensäure-ester (s. S. 380).

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Durch Alkalien

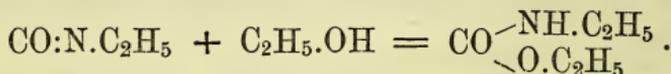
werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:



Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff oder leichter von salpeters. Harnstoff mit Alkoholen wieder Urethane.

Carbaminsäure-methylester  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O.CH}_3 \end{array}$ , Methylurethan, krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei  $52^\circ$  und siedet bei  $177^\circ$ . Der Aethylester  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O.C}_2\text{H}_5$ , auch Urethan genannt, bildet grosse Tafeln, schmilzt bei  $47\text{--}50^\circ$  und siedet bei  $180^\circ$ . Der Propylester schmilzt gegen  $53^\circ$  und siedet bei  $195^\circ$ . Der Isoamylester krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei  $60^\circ$  und siedet bei  $220^\circ$ .

In der Carbaminsäure kann ferner auch der Wasserstoff der Gruppe  $\text{NH}_2$  durch Alkoholradicale ersetzt werden. Die Ester dieser Alkylcarbaminsäuren entstehen, ähnlich den Urethanen, bei der Einwirkung der Kohlensäure- oder Chlorkohlensäureester auf Amine; ferner beim Erhitzen der Iso-cyansäureester mit Alkoholen auf  $100^\circ$ :

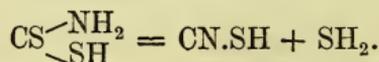


Der Aethylcarbaminsäure-aethylester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN.CO.O.C}_2\text{H}_5$  siedet bei  $174\text{--}175^\circ$ .

Das Imid der Kohlensäure, Carbimid  $\text{CO:NH}$ , ist wahrscheinlich die Cyansäure (s. S. 283).

Ganz ähnliche Amidderivate leiten sich auch von den Thio-kohlensäuren ab.

Dithiocarbaminsäure  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$  wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als röthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure und Schwefelwasserstoff:

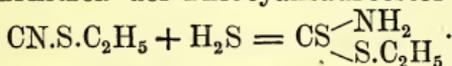


Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und  $2\text{SH}_2$ . Ihr Ammoniumsalz  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{S.NH}_4 \end{array}$  entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem

Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen.

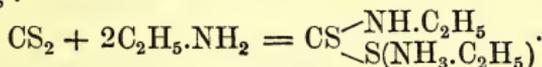
Erhitzt man das Ammoniumsalz mit Aldehyd, so entsteht die Verbindung  $\text{H}_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}.\text{N}(\text{CH}_3.\text{CH})_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{N}_2$ , Carbothialdin genannt, welche auch beim Vermengen von  $\text{CS}_2$  mit alkoh. Aldehydammoniak gebildet wird. Sie bildet grosse glänzende Krystalle und zerfällt beim Kochen mit Säuren in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CS}_2$  und Aldehyd.

Die Ester der Dithiocarbaminsäure, Dithiourethane genannt, entstehen beim Erhitzen der Thiocyanäureester mit  $\text{H}_2\text{S}$ :



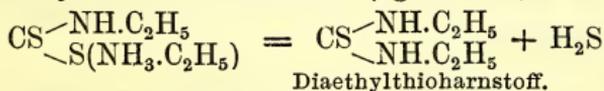
Es sind krystallinische, in Alkohol und Aether lösliche Körper, die durch alkoh. Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten werden. Der Aethylester schmilzt bei  $41-42^\circ$ , der Propylester bei  $97^\circ$ ; beide krystallisiren in glänzenden Blättern.

Der Wasserstoff der Gruppe  $\text{NH}_2$  kann in der Dithiocarbaminsäure durch Alkoholradicale vertreten werden. Die Aminalsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

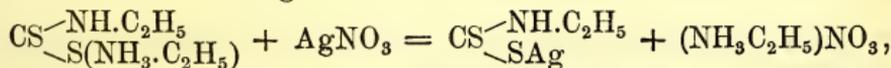


Erwärmt man dieses Salz mit wässriger Kalilauge, so wird Aethylamin abgespalten und es entsteht das Natriumsalz der Aethyldithiocarbaminsäure  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SNa} \end{array}$ , aus welchem durch

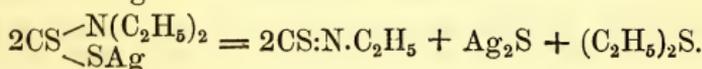
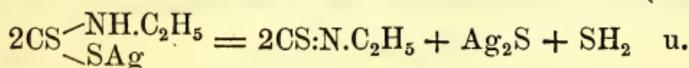
Salzsäure die freie Aethyldithiocarbaminsäure  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SH} \end{array}$  ausgeschieden wird, als ein krystallinisch erstarrendes Oel. Erhitzt man die Aminalsalze der Aethyldithiocarbaminsäure auf  $110^\circ$ , so entstehen dialkylierte Thioharnstoffe (vgl. S. 382):



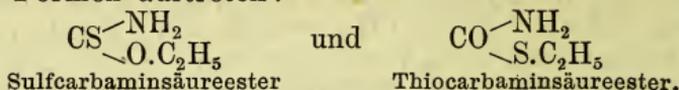
Erwärmt man die wässrige Lösung der Aminalsalze mit Metallsalzen, wie  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{HgCl}_2$ , so werden Salze der Aethyldithiocarbaminsäure gefällt:



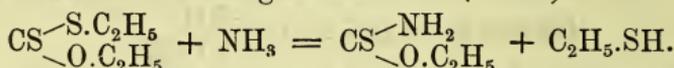
welche beim Kochen mit Wasser die Senföle bilden (s. S. 292):



Die einfach geschwefelte Carbaminsäure kann in ihren Estern, ähnlich wie die geschwefelte Kohlensäure (S. 368), in 2 isomeren Formen auftreten:



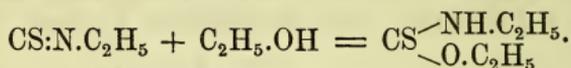
1) Die Ester der Sulfcarbaminsäure, auch Sulfurethane (und Xanthogenamide) genannt, entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 367):



Sie bilden krystallinische Körper, die beim Erhitzen sich in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure zersetzen. Durch alkoh. Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze CNSK zerlegt.

Der Aethylester der Sulfcarbaminsäure ist in Wasser wenig löslich und schmilzt bei 38°. Der Methylester schmilzt bei 43°.

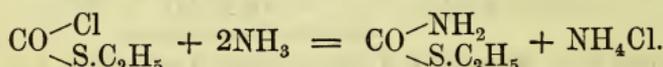
Die Ester von *alkylirten* Sulfcarbaminsäuren entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110°:



Sie bilden lauchartig riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und Alkylamine zerlegt werden\*):

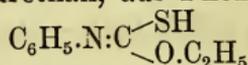
Aethylsulfcarbaminsäure-aethylester C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.CS.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> siedet bei 204—208°. Allylsulfcarbaminsäure-aethylester C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.NH.CS.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> aus Allylsenföl, siedet bei 210—215°.

2) Die Ester der Thiocarbaminsäure entstehen bei Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium (oder von Rhodanalkylen Ber. 14, 1083) in Alkoholen (neben Estern der Sulfcarbaminsäure — Journ. pract. Chem. 16, 358); ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dithiokohlensäureester CO(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Chlorthioameisensäureester:



Es sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper, die sich beim Erhitzen zersetzen.

\*) Nach neuen Untersuchungen scheinen die Sulfcarbaminsäureverbindungen eine andere Constitution zu besitzen. Wenigstens kommt dem Phenylsulfurethan, aus Phenylsenföl, die Formel



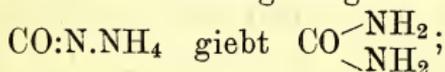
zu, nach welcher es den Isothioamiden (S. 255) und den Sulfhydantoinen (S. 383) ähnlich constituirt ist (Ann. 207, 142).

Der Methylester  $\text{NH}_2\text{CO.S.CH}_3$  schmilzt bei  $95-98^\circ$ . Der Aethylester bei  $108^\circ$  ( $102^\circ$ ).

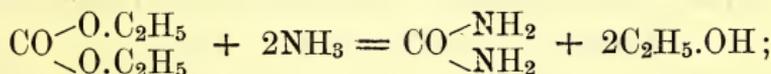
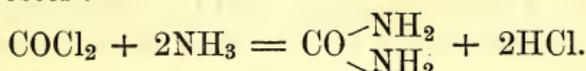
Das Ammoniumsalz der Thiocarbaminsäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{S.NH}_4 \end{array}$  entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid  $\text{COS}$  in alkoh. Ammoniak. Eine farblose Krystallmasse, die sich an der Luft unter Bildung von Schwefelammonium gelb färbt. Auf  $130^\circ$  erhitzt zerfällt es in  $\text{H}_2\text{S}$  und Harnstoff.

**Carbamid, Harnstoff**  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ .

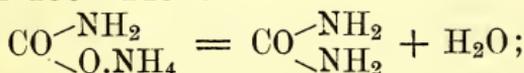
Der Harnstoff wurde 1773 im Harn entdeckt und zuerst 1828 durch Wöhler synthetisch dargestellt. Er findet sich in verschiedenen Säften der thierischen Organismen, namentlich im Harn der Säugethiere, der Vögel und einiger Reptilien. Künstlich entsteht er auf sehr verschiedene Weise: beim Verdunsten der wässerigen Lösung von isocyansaurem Ammonium, wobei eine Atomumlagerung stattfindet (Wöhler):



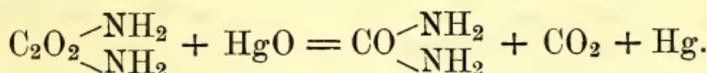
durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid oder Kohlensäureester:



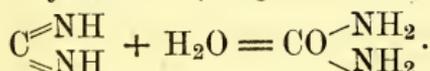
beim Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf  $130-140^\circ$ :



beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd:



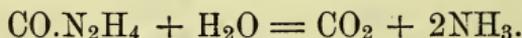
Ferner entsteht Harnstoff durch Einwirkung der Alkalien auf Kreatin und Allantoin; bei der Oxydation von Harnsäure, Guanin und Xanthin; bei der Einwirkung geringer Mengen von Säuren auf Cyanamid (vergl. S. 302):



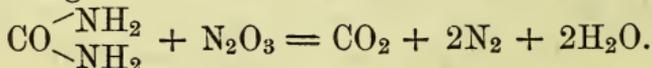
Darstellung aus Harn. Man verdampft Harn zu einem dünnen Syrup und fügt nach dem Erkalten concentrirte Salpetersäure (oder besser Oxalsäure) hinzu. Das ausgeschiedene braungefärbte salpetersaure Salz wird zur Reinigung wiederholt aus etwas verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Hierauf löst man das Salz in Wasser, erwärmt mit Baryumcarbonat, verdunstet das Filtrat zur Trockne und entzieht dem Rückstand den Harnstoff mittelst starkem Alkohol.

Synthetisch erhält man Harnstoff am besten aus cyansaurem Ammonium. Man verdampft ein Gemenge der wässerigen Lösungen von cyansaurem Kalium und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen. Practisch empfiehlt sich folgendes Recept: 28 Th. wasserfreies gelbes Blutlaugensalz werden mit 14 Th.  $MnO_2$  geschmolzen; die Schmelze wird in Wasser gelöst,  $20\frac{1}{2}$  Th. Ammoniumsulfat hinzugefügt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt.

Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei  $132^\circ$  und zersetzt sich bei höherem Erhitzen in Ammoniak, Ammelid, Biuret und Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Wasser über  $100^\circ$ , beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Componenten:



Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen andern Amiden zerlegt:



Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich ein Diamid, vereinigt er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren (eine Amidgruppe ist durch die Carbonylgruppe neutralisirt).

Das salpetersaure Salz  $CH_4N_2O.HNO_3$  wird aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure gefällt; es krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in Salpetersäure schwer löslich sind. Das HCl-Salz  $CH_4N_2O.HCl$  entsteht beim Ueberleiten von trockenem HCl über Harnstoff als ein gelbes, erstarrendes Oel, das sich an der Luft zersetzt. Das oxalsäure Salz  $(CH_4N_2O)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$  wird durch Oxalsäure aus der wässerigen Lösung von Harnstoff in dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die Verbindung mit Quecksilberoxyd  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO}$  fällt als weisser Niederschlag nieder, wenn man zu der Lösung von Harnstoff Kalilauge und Quecksilbernitrat  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  hinzufügt. Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag, der mit heissem Wasser gewaschen sich gelb färbt und in  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{HgO}$  übergeht. Silberoxyd giebt mit Harnstoff eine krystallinische graue Verbindung  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ .

Die Verbindung von Harnstoff mit Chlornatrium  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  wird beim Verdunsten der Lösung beider Körper in glänzenden Prismen erhalten. Verdampft man die Lösung von Harnstoff und Silbernitrat, so krystallisirt  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{AgNO}_3$  in grossen rhombischen Prismen aus.

Mercurinitrat fällt aus der wässerigen Lösung von Harnstoff Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach der Concentration wechselt; es beruht hierauf ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Harnstoff.

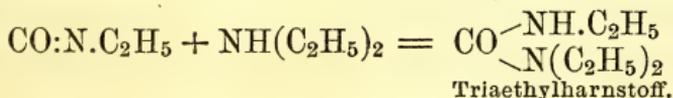
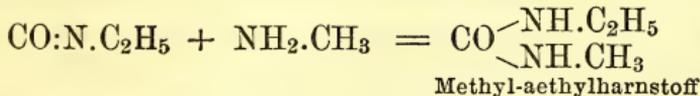
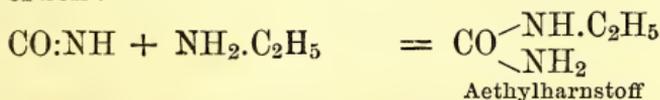
Eine mit Harnstoff isomere Verbindung Isuret  $\text{HN}:\text{CH}.\text{NH}.\text{OH}$  entsteht durch directe Vereinigung von Hydroxylamin  $\text{NH}_3\text{O}$  mit  $\text{CNH}$  (s. S. 303).

Hydroxylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}.\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  entsteht beim Vermengen der wässerigen Lösung von salpetersaurem Hydroxylamin mit isocyansaurem Kalium. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird aus diesen Lösungen durch Aether in rhombischen Blättchen ausgeschieden, die bei  $128-130^\circ$  schmelzen.

### Zusammengesetzte Harnstoffe.

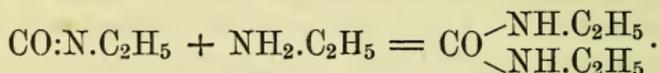
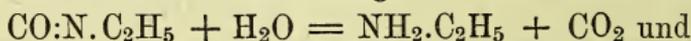
Als zusammengesetzte Harnstoffe bezeichnet man Derivate des Harnstoffs, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff der Amidgruppen durch Alkohol- oder Säureradiale.

1) Die alkylierten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, wenn an Stelle von Ammoniak Aminbasen, oder von Cyansäure Isocyansäureester angewandt werden:

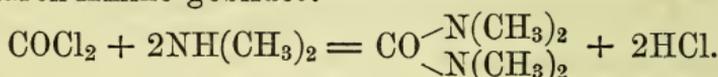


In dieser Weise reagiren nur die primären und secundären, nicht aber die tertiären Amine.

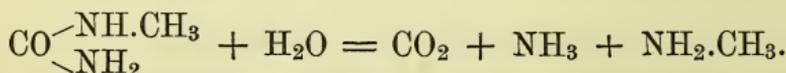
In ähnlicher Weise entstehen alkylirte Harnstoffe beim Erwärmen der Isocyansäureester mit Wasser, indem letztere zunächst in  $\text{CO}_2$  und Amine zerlegt werden (s. S. 287), welche dann mit den Estern sich vereinigen:



Ferner werden sie durch Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  auf die secundären Amine gebildet:



Die alkylirten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich, und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylirten, bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylirten werden beim Erhitzen in Cyansäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylirten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in  $\text{CO}_2$  und Amine:



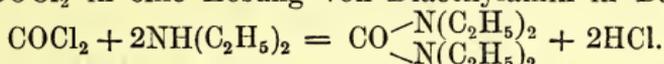
Aethylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  bildet grosse in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei  $92^\circ$  schmelzen. Durch Salpetersäure wird er aus der wässerigen Lösung nicht gefällt.

$\alpha$ -Diaethylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_2\text{H}_5 \end{array}$  krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei  $112^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $263^\circ$ . Durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder von  $\text{NO}_2\text{K}$  auf das schwefelsaure Salz) entsteht Nitrosodiaethylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{NO}).\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , ein gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt und bei  $+5^\circ$  schmilzt. Durch Alkalien oder Säuren wird er in  $\text{CO}_2$ , Aethylamin und Aethylhydrazin gespalten (s. S. 157).

$\beta$ -Diaethylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ , durch Einwirkung von Cyansäure auf Diaethylamin entstehend, schmilzt bei  $97^\circ$  und siedet bei  $270\text{--}280^\circ$ .

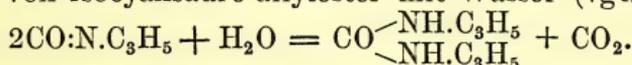
Triaethylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$  schmilzt bei  $63^\circ$  und destillirt bei  $223^\circ$ ; ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Tetraethylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$  entsteht beim Einleiten von  $\text{COCl}_2$  in eine Lösung von Diaethylamin in Benzin:



Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $205^\circ$  siedet; löst sich in Säuren und wird durch Alkalien wieder abgeschieden.

Diallylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_3\text{H}_5 \end{array}$ , Sinapolin, entsteht beim Erwärmen von Isocyansäure-allylester mit Wasser (vgl. S. 376):

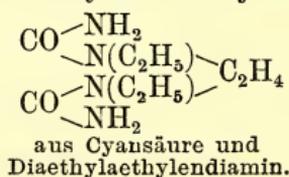
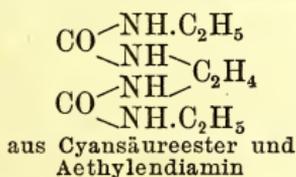


Ferner beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; es bildet sich hierbei aus dem Senföl zunächst Diallylthioharnstoff, welcher durch Bleioxyd entschweifelt wird (S. 383). Der Diallylharnstoff krystallisirt in grossen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei  $100^\circ$ , ist in Wasser schwer löslich und reagirt alkalisch.

Allylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , aus Cyansäure-allylester und Ammoniak, krystallisirt in schönen Prismen.

Aethylendiharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \\ \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C}_2\text{H}_4$  entsteht beim Erwärmen von HCl-Aethylendiamin mit cyansaurem Silber. Er ist in Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Wasser; schmilzt bei  $192^\circ$  unter Zersetzung.

Auf ähnliche Weise entstehen auch aethylirte Aethylenharnstoffe:



Derivate des Harnstoffs mit Aldehydradicalen entstehen durch Vereinigung von Harnstoff mit Aldehyden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser.

Aethylidenharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH.CH}_3$  ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei  $154^\circ$ . Chloralharnstoff  $\text{CO(NH)}_2\text{:CH.CCl}_3$  krystallisirt in Blättchen, die gegen  $150^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Aldehyde und Harnstoff.

2) Derivate des Harnstoffs mit Säureradicalen, oder Ureide.

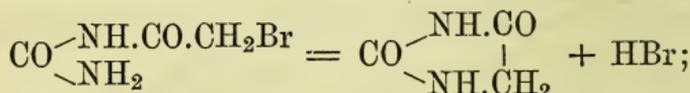
Die Derivate der einbasischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden auf Harnstoff; es gelingt jedoch so nur ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Acetylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die bei  $112^\circ$  schmelzen. Beim Erhitzen wird er in Acetamid und Isocyanursäure zerlegt. Chloracetylharnstoff  $\text{H}_2\text{N.CO.NH.CO.CH}_2\text{Cl}$ , aus Harnstoff und Chloracetylchlorid, krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich gegen  $160^\circ$ . Bromacetylharnstoff  $\text{H}_2\text{N.CO.NH.CO.CH}_2\text{Br}$  bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er Hydantoïn (s. unten).

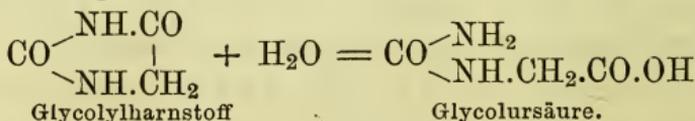
Diacetylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH.C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  auf Acetamid  $\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  und sublimirt unzersetzt in Nadeln.

Derivate des Harnstoffs mit zweiwerthigen Säuren:

Glycolylharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ , Hydantoïn, entsteht aus Bromacetylharnstoff beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak:

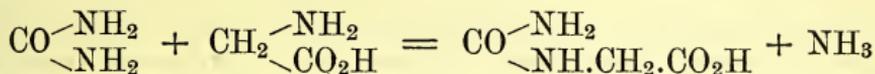


ferner aus Allantoïn und aus Alloxansäure beim Erhitzen mit HJ-Säure. Er krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln, die bei  $216^\circ$  schmelzen und reagirt neutral. Beim Kochen mit Barytwasser wird er in Glycolursäure übergeführt:

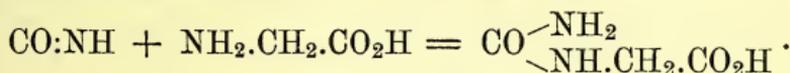


Die Glycolursäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ , Hydantoïnsäure, ursprünglich aus Harnsäurederivaten (Allantoïn, Glycoluril, Hydantoïn)

erhalten, entsteht direct synthetisch beim Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120°:

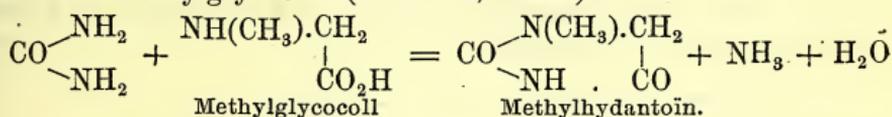


und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyan-saurem Kalium:



Die Hydantoinsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in grossen rhombischen Prismen. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist leicht löslich sind. Mit HJ-Säure erhitzt zerfällt sie in CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und Glycocoll.

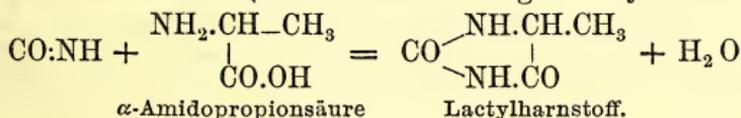
Methylhydantoin C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ursprünglich aus Kreatinin erhalten, entsteht synthetisch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Methylglycocoll (Sarkosin, S. 358):



Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, schmilzt bei 157° und sublimirt in glänzenden Nadeln. Beim Kochen mit Silber- und Quecksilberoxyd bildet es, durch Ersetzung des Wasserstoffs der Imidgruppe, Metallverbindungen,

Aethylhydantoin C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ähnlich dem Methylhydantoin aus Harnstoff und Aethylglycocoll entstehend, krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt gegen 100° und sublimirt leicht.

α-Lactylharnstoff C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht neben Alanin (S. 360), wenn bei der Bereitung desselben aus Aldehydammoniak Cyankalium angewandt wird, das isocyan-saures Kalium enthält, indem wahrscheinlich das zunächst entstehende Alanin (α-Amidopropionsäure) auf Cyansäure einwirkt (ähnlich der Bildung von Hydantoinsäure):



Er krystallisirt mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O in grossen rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern. Schmilzt bei 140–145° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Beim Kochen mit Barytwasser nimmt er Wasser auf und bildet α-Lactursäure

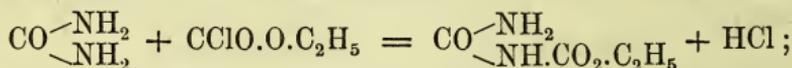
CO  $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , die bei 155° schmilzt.

Acetonylharnstoff  $C_5H_8N_2O_2 = CO \begin{array}{l} \text{NH}-C(CH_3)_2 \\ \text{NH}-CO \end{array}$ , das Ureid der

$\alpha$ -Oxyisobuttersäure  $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$ , entsteht ähnlich dem Lactylharnstoff, wenn man Aceton und Cyankalium (das isocyan-saures Kalium enthält) mit rauchender Salzsäure erwärmt. Er ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei  $175^\circ$  und sublimirt in Nadeln. Mit rauchender Salzsäure auf  $160^\circ$  erhitzt, zerfällt er in  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure,  $NH_3$  und  $CO_2$ . Beim Kochen mit Barytwasser geht der Acetonylharnstoff in die entsprechende Acetonylursäure  $H_2N.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$  über, die gegen  $155-160^\circ$  schmilzt.

Die Ureide der zweibasischen Säuren und der Glyoxylsäure  $CHO.CO_2H$  werden bei den Harnsäurederivaten besprochen werden. Es seien hier noch die Ureide der Kohlensäure: Allophansäure, Biuret und Carbonyldiharnstoff angeführt.

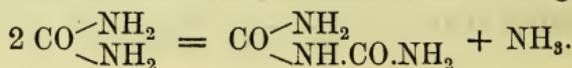
Allophansäure  $CO \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}.CO_2H \end{array}$  ist in freiem Zustande nicht beständig. Ihre Ester entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Harnstoff:



ferner beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in wasserfreie Alkohole:  $2CO:NH + C_2H_5.OH = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ ; es werden hierbei zunächst Carbaminsäureester gebildet (vgl. S. 369), welche dann mit einem zweiten Molecül der Cyansäure sich zu Allophansäureestern vereinigen. Sie sind krystallinisch, in Wasser schwer löslich und werden beim Erhitzen in Alkohole,  $NH_3$  und Cyanursäure zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansaure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in  $CO_2$  und Harnstoff.

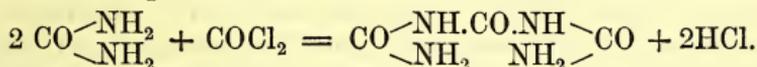
Allophansäure-aethylester  $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$  wird durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung von Kaliumisocyanat in Alkohol gewonnen und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei  $190-191^\circ$  schmelzen. Der Propylester schmilzt gegen  $155^\circ$ .

Allophansäureamid  $CO \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}.CO.NH_2 \end{array}$ , Biuret, entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit Ammoniak auf  $100^\circ$  und wird aus Harnstoff beim Erhitzen auf  $150-160^\circ$  gewonnen:



Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 H<sub>2</sub>O in Warzen und Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH<sub>3</sub> und Cyanursäure. Die mit Kalilauge versetzte wässrige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt. Im HCl-Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, Cyanursäure, Harnstoff und Guanidin.

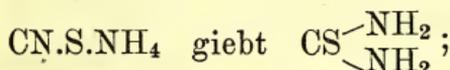
Carbonyldiharnstoff C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> entsteht aus Harnstoff beim Erhitzen mit COCl<sub>2</sub> auf 100°:



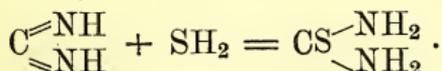
Ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen wird es glatt in NH<sub>3</sub> und Cyanursäure zerlegt.

Der Monocarbonylharnstoff CO  $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$  CO stellt die sog. Dicyansäure dar (s. S. 303).

Thioharnstoff CS  $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$  \*), Sulfharnstoff, Sulfcarbamid entsteht: beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170°, durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff:



ferner durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak) oder von Rhodanammonium auf Cyanamid:

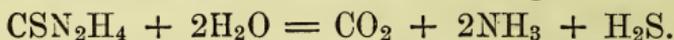


Zur Darstellung erhitzt man trockenes Rhodanammonium während einiger Stunden auf 180°. Die Masse wird dann mit dem gleichen Gewicht warmen Wassers behandelt und die filtrirte Lösung krystallisirt (Ann. 179, 113).

Der Thioharnstoff krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln oder in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction. Er schmilzt bei

\*) Die Constitution des Thioharnstoffs entspricht vielleicht der Formel NH=C  $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$ , mit einer den Thiohydanthoïnen (S. 383), den Isothioamiden (S. 255) und den Phenylsulfurethanen (S. 372), analogen Atomgruppierung (vgl. Ann. 207, 166 u. Ber. 14, 1779).

149° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht er wieder in Schwefelcyanammonium über. Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung:

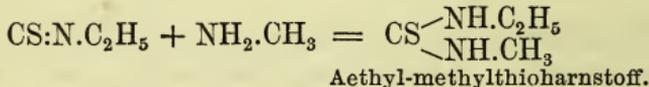
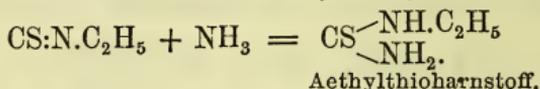


Durch salpetrige Säure wird Stickstoff ausgeschieden. Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid  $\text{CN}_2\text{H}_2$  über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 302).

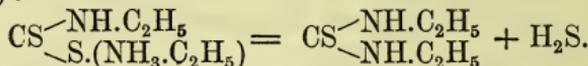
Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz  $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$  bildet grosse Krystalle. Goldchlorid und Platinchlorid fallen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ , Mercurinitrat fällt  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot 3\text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Zusammengesetzte Thioharnstoffe, in denen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, entstehen:

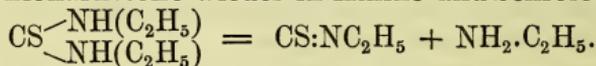
1) Beim Erwärmen der Senföle (S. 292) mit Aminbasen:



2) Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. S. 371):



Bei der Destillation mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder beim Erhitzen in  $\text{HCl}$ -Gas werden die Thioharnstoffe wieder in Amine und Senföle gespalten:



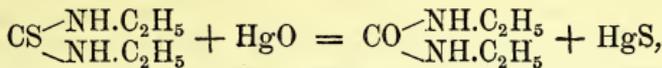
Aethylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  krystallisirt in Nadeln, die bei 106° schmelzen.

Diaethylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_2\text{H}_5 \end{array}$  bildet grosse in Wasser schwer lösliche Krystalle und schmilzt bei 77°.

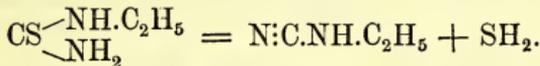
Methyl-aethylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH.CH}_3 \\ \text{NH.C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , aus Aethylsenföl und Methylamin, schmilzt bei 54°.

Erhitzt man die alkylirten Thioharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt.

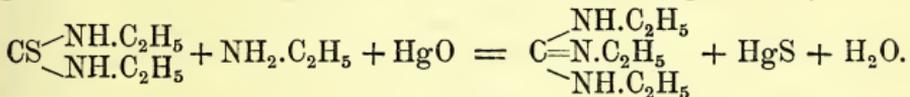
Diejenigen, welche 2 Alkyle enthalten, geben hierbei die entsprechenden Harnstoffe:



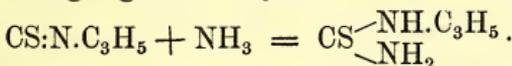
während die Monoderivate durch weitere Abspaltung von Wasser in alkylirte Cyanamide (resp. Melamine) übergehen (vgl. S. 302):



Erwärmt man die dialkylirten Thioharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird Sauerstoff durch die Imidgruppe NH ausgetauscht und es entstehen Guanidinderivate (vgl. S. 306):



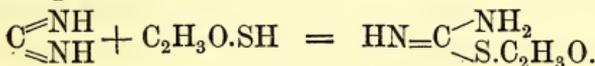
Allylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Thiosinamin, entsteht durch Vereinigung von Allylsenföhl mit Ammoniak:



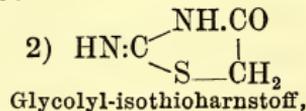
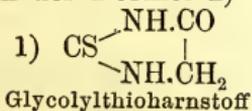
Er krystallisirt in glänzenden Prismen, schmeckt bitter, schmilzt bei 74° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet er sauer reagirende Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder Bleihydrat entsteht Allylcyanamid, welches weiter in Triallylmelamin (Sinnamin) übergeht (vgl. S. 302).

Als Säurederivate des Thioharnstoffs wurden Acetylthioharnstoff und Thiohydantoïn aufgefasst.

Acetylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH.C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$  oder  $\text{HN}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{S.C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$  entsteht, analog der Bildung des Acetylharnstoffs, aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, während seine Bildung aus Cyanamid (Carbodiimid, S. 302) und Thioessigsäure für die zweite Formel spricht:

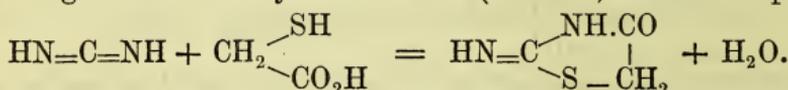


Er krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen, die bei 165° schmelzen. Das sog. Thio- oder Sulphydantoïn  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}$  ist nicht nach der dem Hydantoïn (S. 378) entsprechenden Formel 1), sondern nach der Formel 2) constituirt:

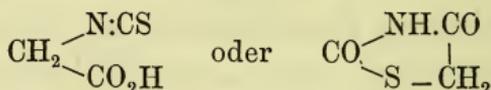


mit einer den Isothioamiden (S. 255) und den Phenylsulfurethanen (S. 372) analogen Atomgruppierung (vgl. Ann. 207, 121).

Es entsteht aus Thioharnstoff bei der Einwirkung von Chlor-essigsäure und von Chloressigsäureamid; ferner (analog der Bildung des Acetylthioharnstoffs) beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Cyanamid und Thioglycolsäure (S. 339), indem die zunächst gebildete Thiohydantoinsäure (s. unten) Wasser abspaltet:



Das Thiohydantoin krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und zersetzt sich gegen 200°. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Thioglycolsäure und Dicyandiamid. Beim Kochen mit Blei- oder Quecksilberoxyd und Wasser wird es, unähnlich den Thioharnstoffen, nicht entschweifelt. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in sog. Senfölessigsäure



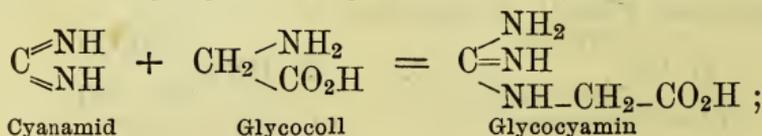
übergeführt (Ann. 207, 131).

Die sogenannte Thiohydantoinsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{HN}:\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , welche zum Thiohydantoin in ähnlicher Beziehung steht, wie die Hydantoinsäure zum Hydantoin, entsteht beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure-natrium und bildet ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Aehnlich den Amidosäuren reagirt sie neutral, löst sich aber in Alkalien und Säuren unter Bildung von Salzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht sie in Thiohydantoin über.

### Guanidinderivate.

Aehnlich wie der Harnstoff vermag auch das Guanidin Säurederivate zu bilden (v. S. 305), deren indessen nur wenige bekannt sind. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Körper Kreatin und Kreatinin, welche vom Glycoeyamin deriviren.

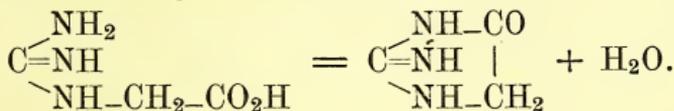
Glycoeyamin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ , Guanidinessigsäure, entsteht durch directe Vereinigung von Glycocoll mit Cyanamid:



beim Mischen der wässerigen Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in körnigen Krystallen aus. Es löst sich in 120 Theilen kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Mit Säuren und Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Beim Kochen mit Wasser und Bleihyperoxyd, oder mit verdünnter Schwefelsäure, zerfällt es in Guanidin, Oxalsäure und Kohlensäure.

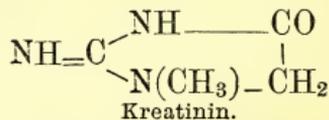
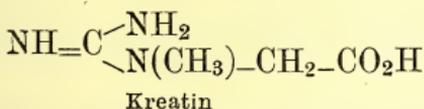
Die dem Glycoeyamin homologe  $\beta$ -Guanidinpropionsäure  $C_4H_9N_3O_2$  (Alakreatin  $CN_3H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ) entsteht in ähnlicher Weise aus Cyanamid und  $\beta$ -Amidopropionsäure; Krystalle, die sich gegen  $205^\circ$  zersetzen. Die isomere  $\alpha$ -Guanidinpropionsäure schmilzt gegen  $180^\circ$ .

**Glycoeyamidin**  $C_3H_5N_3O$ , Glycolylguanidin, steht zum Glycoeyamin in derselben Beziehung wie Hydantoïn zur Hydantoïnsäure (S. 378). Seine HCl-Verbindung entsteht beim Erhitzen von HCl-Glycoeyamin auf  $160^\circ$ :

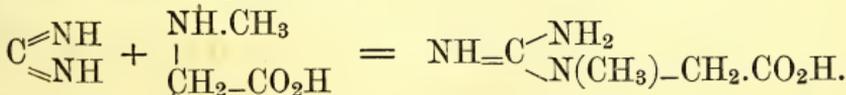


Das freie Glycoeyamidin krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen und bildet eine alkalisch reagirende Base. Sein HCl-Salz wird durch  $\text{PtCl}_4$  gefällt.

Methylderivate des Glycoeyamins und Glycoeyamidins sind das Kreatin und das Kreatinin:



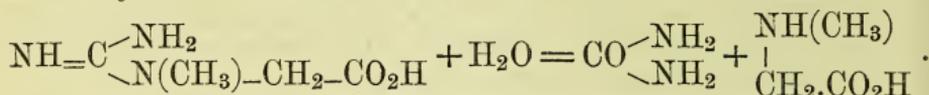
**Kreatin**  $C_4H_9N_3O_2$ , Methylglycoeyamin, findet sich im Thierorganismus, namentlich im Muskelsafte. Künstlich erhält man es, ähnlich dem Glycoeyamin, durch Vereinigung von Sarkosin (Methylglycocoll) mit Cyanamid:



Zur Gewinnung von Kreatin extrahirt man fein zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser, kocht den Auszug auf, um das Albumin zu coaguliren, fällt aus dem Filtrat Phosphorsäure mittelst Barytwasser, und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O in glänzenden Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

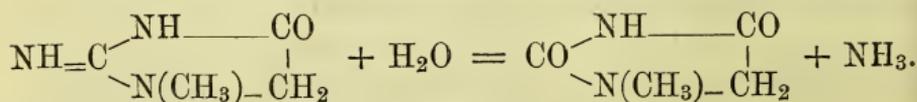
Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über (siehe oben). Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:



Zugleich entsteht hierbei unter Entwicklung von Ammoniak Methylhydantoin (v. S. 379). Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht Ammoniak und Methylamin.

Kreatinin C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O, Methylglycoeyamidin, findet sich fast stets im Harn (gegen 0,25%) und entsteht leicht aus Kreatin, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>.ZnCl<sub>2</sub>, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwerlösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoin und Ammoniak:



Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es, gleich dem Kreatin, in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins

$C_4H_7(C_2H_5)N_3O.J$ , welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase  $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.OH$  übergeführt wird.

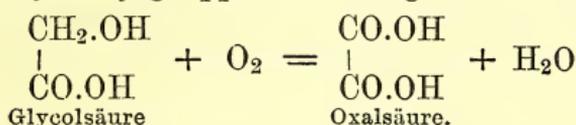
Zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ .

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäuren	$C_4H_6O_4$
Pyroweinsäuren	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$

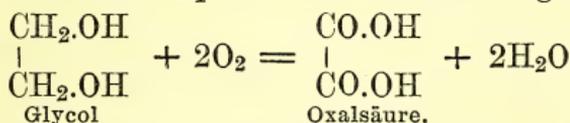
Die Säuren dieser Reihe enthalten zwei Carboxylgruppen  $C_nH_{2n} \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  und sind daher zweibasisch. Sie entstehen nach ganz ähnlichen Methoden wie die einbasischen Säuren, durch Wiederholung der Bildung einer Carboxylgruppe.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen sind folgende:

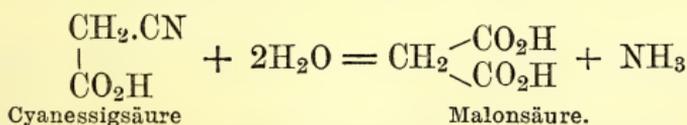
1) Oxydation solcher zweiwerthiger Oxyfettsäuren, in denen die Hydroxylgruppe an  $CH_2$  gebunden ist:



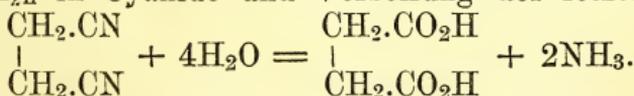
2) Oxydation der entsprechenden zweiwerthigen Alkohole:



3) Ueberführung der monohalogensubstituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vergl. S. 203 und 258):

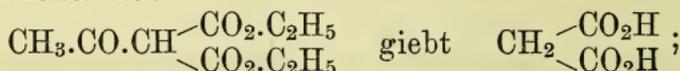


4) Ueberführung der Halogenadditionsproducte der Alkylene  $C_nH_{2n}$  in Cyanide und Verseifung der letzteren:

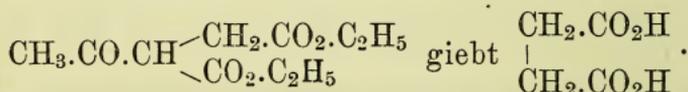


Es gelingt nur diejenigen Halogenproducte in Dicyanide überzuführen, in welchen die Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

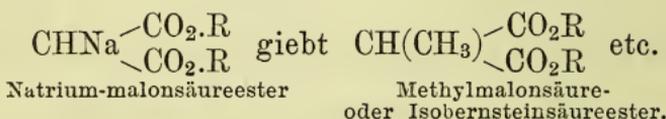
5) Eine sehr allgemeine Methode zur Synthese der zweibasischen Säuren beruht auf einer Umwandlung der Acetessigsäureester. Man führt in dieselben Säureester ein und zersetzt die so entstandenen Verbindungen mit conc. Alkalilösung (vergl. S. 269). So entsteht aus dem Acetmalonsäureester Malonsäure:



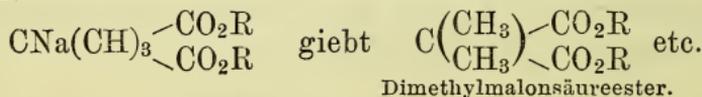
aus dem Acetbernsteinsäureester Bernsteinsäure:



6) In ganz ähnlicher Weise wie aus den Acetessigsäureestern können höhere zweibasische Säuren auch aus Malonsäureestern  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{R})_2$  dargestellt werden. In letzteren wird ein H-Atom der Gruppe  $\text{CH}_2$  bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat durch Natrium ersetzt und dann bei der Einwirkung von Alkyljodiden durch Alkyle vertreten:



In diesen monoalkylirten Malonsäureestern kann dann auch das zweite H-Atom durch Natrium und Alkyle ersetzt werden:



Durch Verseifen der Ester mittelst Alkalien gewinnt man die freien Säuren.

Zur Ausführung dieser Synthesen mengt man den Malonsäureester mit der Lösung der theoretischen Menge Natrium in absolutem Alkohol (10 Vol.), fügt das Alkyljodid hinzu und erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols fällt man den Ester mit Wasser (zur Darstellung der Dialkylderivate fügt man sogleich 2 Aeq. Natrium-

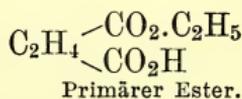
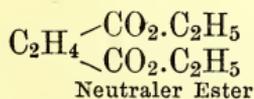
alkoholat und Alkyljodid hinzu, Ann. 204, 129). In gleicher Weise können durch Einführung von Säureresten (mittelst Chloressigsäure-ester etc.) auch Tricarbonensäuren gewonnen werden (vgl. S. 271).

Ferner entstehen die zweibasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  sind durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

Die Säuren dieser Reihe sind feste, krystallisirbare, meist nicht unzersetzt flüchtige Körper, welche in Wasser meist leicht löslich sind und stark sauer reagiren. Die Schmelzpunkte der normalen Dicarbonensäuren zeigen eine ähnliche Regelmässigkeit wie die der normalen Fettsäuren (s. S. 207), indem die Glieder mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen, als die mit ungerader Zahl (Ber. 10, 1286.)

Beim höheren Erhitzen spalten diejenigen Säuren, welche Anhydride zu geben vermögen (s. unten), direct Wasser ab unter Bildung der letzteren; andere, welche beide  $CO_2H$ -Gruppen an ein C-Atom gebunden enthalten, zerfallen mehr oder weniger leicht in  $CO_2$  und einbasische Fettsäuren (s. S. 204). So entsteht aus Oxalsäure Ameisensäure, aus Malonsäure  $CH_2(CO_2H)_2$  Essigsäure, aus Isobernsteinsäure  $CH_3.CH(CO_2H)_2$  Propionsäure etc.

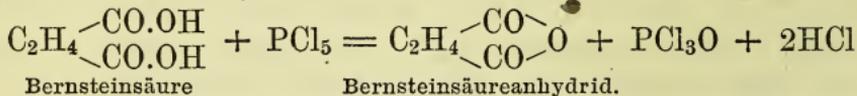
Da sie zwei Carboxyle enthalten, so sind sie zweibasische Säuren und bilden neutrale und saure Salze, ferner neutrale und saure Ester oder Aethersäuren (ähnlich der Schwefelsäure):



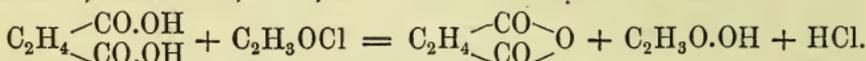
Die neutralen Ester werden am besten erhalten, indem man die Säure in einem Alkohol löst und Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen einleitet; beim Verdünnen mit Wasser fällt dann der Ester aus und kann durch Destillation oder Krystallisation gereinigt werden.

Die Anhydridbildung erfolgt bei den Dicarbonensäuren stets innerhalb eines Molecüls und führt so zur Entstehung

von *inneren* Anhydriden; äussere, durch Zusammentritt von 2 Moleculen derivirende Anhydride, wie bei den Oxysäuren (v. S. 336), sind nicht bekannt. Man gewinnt die Anhydride entweder durch Erhitzen der Säuren (s. oben) oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid (1 Mol.):



In vielen Fällen eignet sich zur Darstellung der Anhydride besser die analoge Einwirkung von Chloriden der Fettsäuren, wie Acetylchlorid, auf die freien Säuren oder ihre Silbersalze (Ber. 10, 1881 u. 13, 1844):



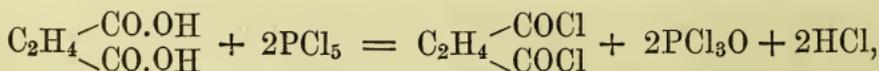
Es ist sehr bemerkenswerth, dass aus der Oxalsäure  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , der Malonsäure  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , der Isobernsteinsäure  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , ferner aus Fumarsäure  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  und Terephtalsäure keine Anhydride dargestellt werden konnten, während die Bernsteinsäure  $\begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , die gew. Brenzwein-

säure  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , die normale Brenzweinsäure

$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , ferner die Maleinsäure  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  und die Phtalsäure Anhydride zu bilden vermögen. Es scheint dies Verhalten durch ganz ähnliche Structurverhältnisse bedingt zu sein, wie die Bildung der inneren Anhydride bei den Oxysäuren, von denen nur die  $\gamma$ -Säuren dazu befähigt sind (v. S. 337).

Die Anhydride der Dicarbonsäuren sind in ihren Eigenschaften und Umwandlungen denen der Fettsäuren ganz ähnlich; sie lösen sich allmählich in Wasser, leichter beim Erhitzen, unter Rückbildung der Säuren.

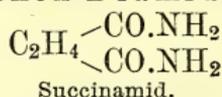
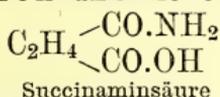
Lässt man auf die Dicarbonsäuren 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  einwirken, so entstehen aus den zunächst gebildeten Anhydriden Chloranhydride der Säuren:



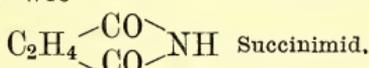
welche den einwerthigen Säurechloriden sich ganz analog verhalten.

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als Radicale der Dicarbonsäuren, z. B.  $C_2O_2$  als Oxalyl,  $CH_2(CO)_2$  als Malonyl,  $C_2H_4(CO)_2$  als Succinyl.

Die Amidderivate der zweibasischen Säuren sind in ihren Eigenschaften und Bildungsweisen den Amiden der einbasischen Säuren ganz ähnlich (vergl. S. 252). Entsprechend den zwei Carboxylgruppen existiren saure Amide oder Aminsäuren und die eigentlichen Diamide:



Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen in einem Molecül Ammoniak durch die zweiwerthigen Säureradiale deriviren die Imide; wie



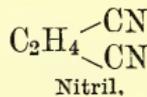
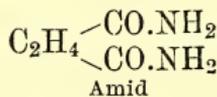
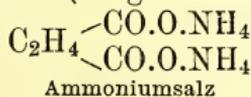
Man kann diese Amidderivate auch von den primären und neutralen Ammoniumsalzen durch Entziehung von Wasser ableiten:

Saures Ammoniumsalz —  $H_2O$  giebt Aminsäure

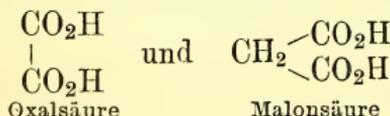
„ „ —  $2H_2O$  „ Imid

Neutrales Ammoniumsalz —  $2H_2O$  „ Amid.

Entzieht man dem neutralen Salz 4 Mol.  $H_2O$ , so entstehen Säurenitrile oder Cyanide der zweiwerthigen Alkoholradicale (vergl. S. 295):

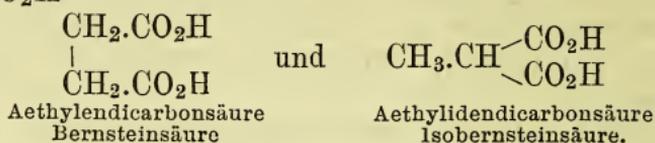


Die möglichen Isomerien der zweibasischen Säuren entsprechen den Isomerien der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen  $C_nH_{2n}$ ; die zwei Carboxylgruppen können an zwei verschiedene, wie auch an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sein. Von den beiden ersten Gliedern der Reihe



sind keine Isomeren möglich. Für das dritte Glied

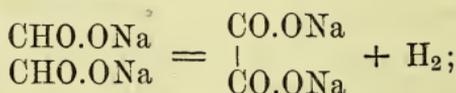
$C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  existiren zwei Structurfälle:



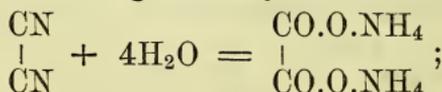
Von der Formel  $C_3H_6 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  sind 4 Isomere möglich, u. s. w.

Sehr zweckmässig leitet man die Benennung vieler Säuren, ihrer Synthese entsprechend, von der Malonsäure ab (S. 388).

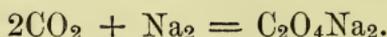
1) **Oxalsäure**  $C_2O_4H_2$  (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz den Hauptbestandtheil einiger Blasensteine. Künstlich entsteht die Oxalsäure aus vielen Kohlenstoffverbindungen durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Alkalien. Synthetisch wird sie gebildet: beim Erhitzen von ameisensaurem Natrium:



bei der Zusammenwirkung von Dicyan mit Wasser (vgl. S. 275):



beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über metallisches Natrium bei 350—360°:

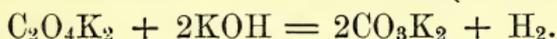


Früher wurde die Oxalsäure aus den Oxalisarten gewonnen, oder durch Oxydation von Zucker mittelst Salpetersäure dargestellt. Gegenwärtig bereitet man sie fabrikmässig durch Schmelzen von Sägespännen (Cellulose) mit einem Gemenge von KOH und NaOH (in gleichen Theilen) in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die braune Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und mit Kalk gekocht; das ausgeschiedene oxalsäure Calcium dann mit Schwefelsäure zerlegt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

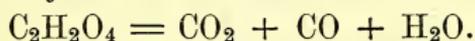
Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser  $C_2H_2O_4 + 2H_2O = C_2(OH)_6$  in feinen durchsichtigen monoklinen Prismen, welche in trockener Luft schon bei  $20^\circ$  verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen auf  $150^\circ$  sublimirt die wasserfreie Oxalsäure unzersetzt; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Ameisensäure und Kohlendioxyd:



Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff (v. S. 210):



Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser:



Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

Die Salze der Oxalsäure sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumsalz  $C_2O_4K_2 + H_2O$  ist leicht löslich in Wasser und verliert das Krystallwasser erst bei  $180^\circ$ . Das saure Salz  $C_2O_4HK$  ist schwerer löslich und findet sich in den Pflanzensäften (der Oxalis- und Rumexarten). Ein sog. übersaures Salz  $C_2O_4HK, C_2O_4H_2 + 2H_2O$  bildet trikline Krystalle, die in 20 Th. Wasser von  $20^\circ$  löslich sind. Das gewöhnliche Kleesalz des Handels besteht meist aus einem Gemenge des sauren und übersauren Salzes.

Das neutrale Ammoniumsalz  $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$  bildet glänzende rhombische Prismen und löst sich leicht in Wasser. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Oxamid, welches weiter in  $C_2N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $NH_3$  zerfällt. Das saure Ammoniumsalz  $C_2O_4H(NH_4)$  giebt beim Erhitzen Oxaminsäure. Das Calciumsalz  $C_2O_4Ca + H_2O$  findet sich in Pflanzenzellen krystallisirt vor und wird aus warmen Lösungen der Calciumsalze durch oxalsaure Alkalien als weisses krystallinisches Pulver (in Quadratoctaëdern) gefällt; aus sehr verdünnten Lösungen wird in der Kälte auch ein Ca-Salz mit  $3H_2O$  abgeschieden. In Wasser und Essigsäure ist das Calciumsalz unlöslich, löslich aber in Mineralsäuren. Bei  $200^\circ$  verliert es das Krystallwasser. Das Silbersalz  $C_2O_4Ag_2$  explodirt bei raschem Erhitzen.

## Ester der Oxalsäure.

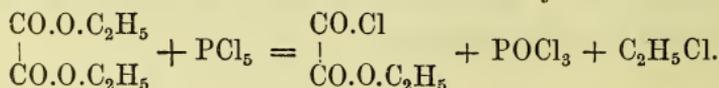
Oxalsäure-methylester  $C_2O_2(O.CH_3)_2$  wird durch Destillation von Oxalsäure (1 Th.) oder oxalsaurem Kalium (2 Th.) mit Methylalkohol (1 Th.) und Schwefelsäure (1 Th.), oder durch Kochen von wasserfreier Oxalsäure mit Methylalkohol gewonnen. Er bildet grosse rhombische Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Besitzt einen aromatischen Geruch, schmilzt bei  $51^\circ$  und destillirt bei  $163^\circ$ . Durch Wasser; namentlich beim Kochen, wird er in Oxalsäure und Methylalkohol zersetzt. Der saure Ester  $C_2O_2 \begin{matrix} \text{O.CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$  ist sehr unbeständig und findet sich

in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Esters.

Oxalsäure-aethylester  $C_2O_2(O.C_2H_5)_2$  ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,0793 bei  $20^\circ$ , die bei  $186^\circ$  siedet. Er ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich damit allmählich in Oxalsäure und Aethylalkohol. Er entsteht durch Destillation gleicher Theile von Kleesalz, Alkohol und Schwefelsäure. Leichter gewinnt man ihn auf folgende Weise. Man löst auf dem Wasserbade entwässerte Oxalsäure (3 Th.) in absolutem Alkohol (2 Th.), bringt die Lösung in eine tubulirte Retorte und erhitzt auf  $100^\circ$ . Hierauf leitet man unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf  $130^\circ$  den Dampf von noch 2 Th. absol. Alkohol in die Flüssigkeit ein; Wasser und Alkohol destilliren ab. Aus dem Rückstand scheidet man durch fractionirte Destillation den Oxalsäureester ab.

Mit wässerigem Ammoniak geschüttelt bildet er Oxamid und Alkohol; mit trockenem  $NH_3$  entsteht Oxaminsäureester. Fügt man zu der Lösung von Oxalsäureester in abs. Alkohol alkoh. Kalilösung, so fällt das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure  $C_2O_2 \begin{matrix} \text{O.C}_2H_5 \\ \text{OK} \end{matrix}$  gemengt mit Kaliumoxalat  $C_2O_4K_2$  aus; durch Lösen in abs. Alkohol kann es von letzterem getrennt werden. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Monochloressigsäureester mit Kaliumnitrit und bildet ein krystallinisches Pulver, das sich über  $140^\circ$  zersetzt. Die freie Aethyloxalsäure wird durch Wasser sehr leicht in Oxalsäure und Alkohol zerlegt; beim Erhitzen zerfällt sie in  $CO_2$  und Ameisensäureaethylester.

Durch Einwirkung von  $POCl_3$  auf das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure entsteht der Chloroxalsäureester  $C_2O_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O.C}_2H_5 \end{matrix}$ . Leichter gewinnt man ihn durch Erhitzen von Oxalsäureester mit  $PCl_5$  am Rückflusskühler bis kein Chloräthyl mehr entweicht:



Durch fractionirte Destillation vom  $\text{POCl}_3$  geschieden, bildet der Chloroxalsäureester eine scharf riechende Flüssigkeit, die bei  $131,5^\circ$  siedet. Raucht stark an der Luft und zersetzt sich rasch zu Oxalsäure. In Wasser sinkt er unter und zerfällt allmählich zu Oxalsäure,  $\text{HCl}$  und Alkohol. Mit Alkoholen reagirt er sehr energisch unter Bildung von neutralen Estern. Durch weiteres Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  wird er allmählich in Trichloressigsäureester verwandelt.

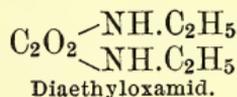
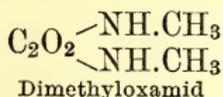
Der Isoamylester  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{O.C}_5\text{H}_{11})_2$ , durch Erwärmen von Amylalkohol mit Oxalsäure erhalten, bildet ein dickes Oel, das bei  $262^\circ$  siedet und wanzenähnlich riecht. Durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  entsteht aus ihm, ähnlich wie aus dem Aethylester (s. oben) Chloroxalsäureamylester  $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O.C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$ , ein Oel, das sich beim Destilliren theilweise zersetzt (Ber. 14, 1750).

Der Allylester  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{O.C}_3\text{H}_5)_2$ , durch Einwirkung von Allyljodid auf oxalsaures Silber erhalten, ist eine bei  $206\text{--}207^\circ$  siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,055.

### Amide der Oxalsäure.

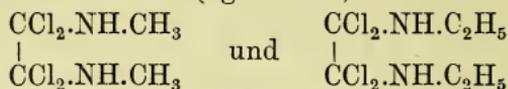
**Oxamid**  $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässrigem Ammoniak als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls aus Dicyan  $\text{C}_2\text{N}_2$  bei Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd, ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ( $2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_4$ ). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet. Mit Wasser auf  $200^\circ$  erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium.

Durch Alkoholradicale substituirt Oxamide entstehen bei der Einwirkung der primären Amine auf Oxalsäureester z. B.:



Dieselben sind in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich als Oxamid und destilliren unzersetzt; ersteres schmilzt bei  $210^\circ$ . Durch Alkalien werden sie in Oxalsäure und Amine zerlegt.

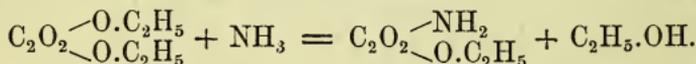
Bei der Einwirkung von 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  auf Dimethyl- und Diäthyloxamid werden die O-Atome durch  $\text{Cl}_2$  ersetzt. Die so entstandenen Amidchloride (vgl. S. 254)



scheiden leicht 3 Mol.  $\text{HCl}$  ab und geben eigenthümliche einsäurige gechlorte Basen: das Chloroxalmethylin  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2$  und Chloroxalaethylin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$ . Beide bilden in Wasser lösliche, stark alkalische Flüssigkeiten; ersteres siedet bei  $205^\circ$ , letzteres bei  $217\text{--}218^\circ$ . Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen aus ihnen die chlorfreien Basen Oxalmethylin  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$  und Oxalaethylin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ , welche in naher Beziehung zu den Pyrrolbasen zu stehen scheinen (Ber. 13. 511 u. 14, 422). Sie bilden stark narkotisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, reagiren stark alkalisch, fällen Metallsalze, und wirken auf den Organismus ähnlich dem Atropin. Das Oxalaethylin siedet bei  $212\text{--}213^\circ$ ; das Oxalmethylin siedet bei  $197\text{--}198^\circ$  und scheint mit Methylglyoxalin (S. 342) identisch zu sein.

Oxaminsäure  $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  wird aus dem Ammoniumsalz, welches durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Ammonium oder durch Kochen von Oxamid mit Ammoniak entsteht, durch Salzsäure abgeschieden. Sie bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver, das bei  $173^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. Die Oxaminsäure ist eine einbasische Säure und bildet krystallinische Salze. Beim Erhitzen mit Wasser geht sie in saures oxalsaures Ammonium über.

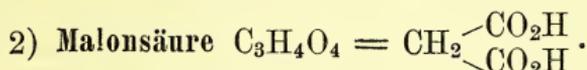
Die Ester der Oxaminsäure entstehen durch Einwirkung von alkoholischem oder trockenem Ammoniak auf Oxalsäureester:



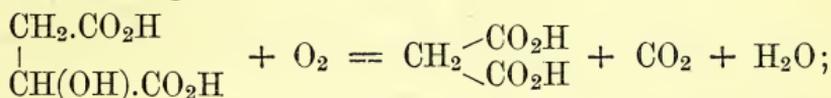
Oxaminsäure-aethylester (Oxamaethan)  $\text{C}_2\text{O}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. Schmilzt bei  $114\text{--}115^\circ$  und siedet gegen  $200^\circ$ . Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  bildet er das Amidchlorid  $\text{CCl}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (s. oben), ein krystallinischer Körper, der an feuchter Luft wieder Oxamaethan bildet. Beim Erhitzen wird  $\text{ClH}$  abgespalten und Cyankohlensäureester  $\text{CN} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  gebildet. Isomere Körper, aethylirte Oxaminsäuren, entstehen beim Erhitzen der primären Aminalsalze der Oxalsäure. Die Aethyloxaminsäure  $\text{C}_2\text{O}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei  $120^\circ$ .

Diaethyloxaminsäure-aethylester  $C_2O_2 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix}$ , Diaethyloxamaethan (bei 254° siedend), entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und giebt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Amine (vgl. S. 149):

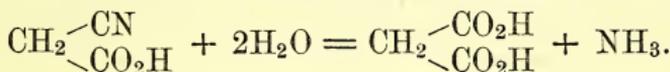
Das Nitril der Oxalsäure ist das Dicyan.



Die Malonsäure findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrication. Sie entsteht: durch Oxydation von Aepfelsäure (und Hydracrylsäure) mit Chromsäuremischung



beim Zersetzen von Malonylharnstoff (Barbitursäure s. diese) mit Alkalien; durch Oxydation von Propylen und Allylen mittelst Chamäleonlösung. Man gewinnt sie aus Cyanessigsäure (S. 258) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren:



Zur Darstellung der Malonsäure sättigt man Chloressigsäure (100 Gr. in 200 Gr. Wasser gelöst) mit Natriumbicarbonat (110 Gr.), fügt reines gepulvertes Cyankalium hinzu (75 Gr.) und erhitzt nach der Auflösung vorsichtig im Wasserbade. Das entstandene Cyanid wird dann mittelst conc. Salzsäure oder Kalihydrat verseift (Ber. 13, 1358 u. Ann. 204, 125). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergießt den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl-Gas ein (Ber. 13, 1651).

Die Malonsäure krystallisirt in grossen Blättern und Tafeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 132°. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Essigsäure und Kohlendioxyd. In gleicher Weise wird auch der Aethylester beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO<sub>2</sub> und Essigsäureester gespalten. Durch Brom wird sie in wässriger Lösung in Tribromessigsäure und CO<sub>2</sub> zerlegt. Ihr Baryumsalz (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ba + 2H<sub>2</sub>O bildet seideglänzende

Nadeln. Das Calciumsalz  $(C_3H_2O_4Ca)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$  ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Die Ester der Malonsäure werden durch Lösen der Säure in Alkohol und Einleiten von HCl gewonnen (s. oben).

Der Methylester  $CH_2(CO_2.CH_3)_2$  siedet bei  $175-180^\circ$ . Der Aethylester siedet bei  $195^\circ$ ; sp. Gew. 1,068 bei  $18^\circ$ .

In den Malonsäureestern kann ganz ähnlich wie in den Acetessigsäureestern der Wasserstoff der Methylengruppe  $CH_2$  durch Alkalimetalle vertreten werden (s. S. 388). Leitet man in die Lösung der Na-Verbindung des Aethylesters salpetrige Säure ein, so entsteht Nitrosomalonsäureester  $CH(NO)(CO_2.C_2H_5)_2$ , ein gelbes Oel vom sp. Gew. 1,149 bei  $15^\circ$ , das beim Erhitzen sich zersetzt. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. Durch Verseifen mit Alkalien wird aus dem Ester die freie Nitrosomalonsäure  $CH(NO)(CO_2H)_2$  gebildet (Ann. 209, 214), welche auch aus Violursäure (s. diese) erhalten wird. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und explodiren. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam entsteht aus ihr Amidomalonsäure  $CH(NH_2)(CO_2H)_2$ , welche in Wasser leicht lösliche glänzende Prismen bildet und beim Erwärmen in Glycocoll  $CH(NH_2).CO_2H$  und  $CO_2$  zerfällt.

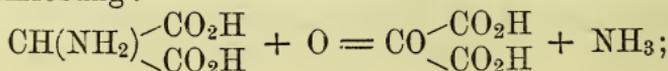
Leitet man in die Malonsäureester beim Erwärmen Chlorgas ein, so entstehen Chlormalonsäureester  $CHCl(CO_2R)_2$ , aus denen durch Alkalien Tartronsäure  $CH(OH)(CO_2H)_2$ , Oxymalonsäure, gebildet wird. In gleicher Weise entstehen aus den monoalkyilirten Malonsäureestern Chlorderivate, welche die homologen Oxydicarbonsäuren bilden (Ann. 209, 232).

Monobrommalonsäure  $CHBr(CO_2H)_2$  entsteht in geringer Menge beim Bromiren von Malonsäure, bildet zerfliessliche Nadeln und wird durch Silberoxyd in Oxymalonsäure (Tartronsäure) übergeführt.

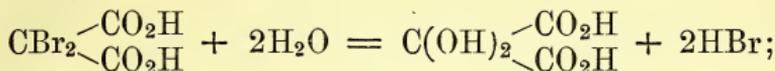
Dibrommalonsäure  $CBr_2(CO_2H)_2$  entsteht durch Einwirkung von Brom (in Chloroform gelöst) auf Malonsäure und bildet zerfliessliche Nadeln, die bei  $126^\circ$  schmelzen und sich weiter zersetzen. Mit Barytwasser erwärmt, wird sie in Dioxymalonsäure (Mesoxalsäure) übergeführt.

In naher Beziehung zu Malonsäure steht die

Mesoxalsäure  $C_3H_2O_5 = CO(CO_2H)_2$ , oder  $C_3H_4O_6 = C(OH)_2(CO_2H)_2$ , Dioxymalonsäure. Sie entsteht: aus Amidomalonsäure durch Oxydation mit Jod in wässriger Jodkaliumlösung:



aus Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Silberoxyd:

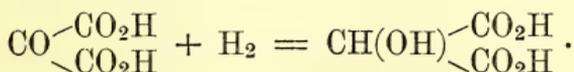


ferner aus Alloxan (Mesoxalylharnstoff s. diesen) beim Kochen mit Barytwasser.

Zur Darstellung trägt man alloxansaures Baryum (5 Gr.) in auf 80° erwärmtes Wasser (1 Liter), erhitzt rasch zum Sieden (während 5–10 Minuten) und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten mesoxalsaures Baryum als feines Krystallpulver aus. Man zerlegt dasselbe mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure, filtrirt das Baryumsulfat ab, und dunstet die Lösung bei 40–50° ab, bis die rückständige Mesoxalsäure krystallinisch erstarrt.

Die Mesoxalsäure krystallisirt mit 1 Molecül Wasser  $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  in zerfliesslichen Prismen, schmilzt bei 115° ohne Wasser zu verlieren und zersetzt sich beim höheren Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Glyoxylsäure  $\text{CHO}.\text{CO}_2\text{H}$ . In wässriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in  $\text{CO}_2$  und Oxalsäure.

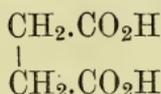
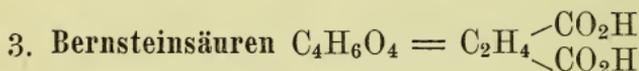
Da die Mesoxalsäure 1 Mol. Wasser fest gebunden enthält und auch alle ihre Salze bei 110° getrocknet 1 Mol. Wasser enthalten, so ist sie als eine Dihydroxyilverbindung, als Dioxymalonsäure  $= \text{C}(\text{OH})_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , aufzufassen. Wir sehen hier, ähnlich wie bei der Glyoxylsäure, eine feste Bindung zweier OH-Gruppen an 1 C-Atom, das mit negativen  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen verbunden ist (vergl. S. 308). Andererseits verhält sich die Mesoxalsäure wie eine Ketonsäure (S. 260) indem sie unter Austritt von Wasser mit primären Alkalisulfiten Verbindungen bildet, und durch Einwirkung von Natriumamalgam, in wässriger Lösung bei 90°, in Tartronsäure überführt wird:



Das Baryumsalz der Mesoxalsäure  $\text{C}(\text{OH})_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array} \text{Ba}$  und das Calciumsalz scheiden sich als krystallinische Pulver aus und sind auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Das

Ammoniumsalz  $C(OH)_2(CO_2.NH_4)_2$ , durch Verdunsten der Lösung der Säure in Ammoniumcarbonat erhalten, krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz  $C(OH)_2(CO_2Ag)_2$ , durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat oder durch Zersetzen von Dibrommalonsäure mit Silberoxyd erhalten, bildet ein weisses amorphes Pulver, das sich an der Luft schwärzt und beim Kochen mit Wasser in freie Mesoxalsäure, oxalsaures Silber, Silber und  $CO_2$  zerfällt.

Der Diäthylester  $C(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$  wird durch Einwirkung von  $C_2H_5J$  auf das Silbersalz erhalten und bildet ein wenig beständiges Oel. Mit wässerigem Ammoniak giebt es ein krystallinisches Diamid  $C(OH)_2(CO.NH_2)_2$ . Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Ester entsteht die Diacetylverbindung (!)  $C(O.C_2H_3O)_2 \begin{matrix} \diagup CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ , die in langen Nadeln krystallisirt und gegen  $145^\circ$  schmilzt.



Gew. Bernsteinsäure

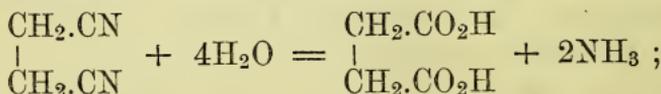


Isobernsteinsäure,

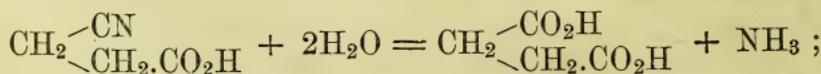
1) Die Gew. Bernsteinsäure, oder Aethylendicarbonsäure, kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium und bei der Alkoholgährung des Zuckers.

Synthetisch entsteht sie:

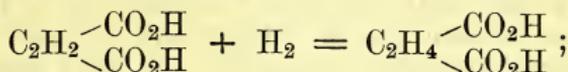
1) Durch Kochen von Aethylencyanid (aus Aethylenbromid) mit Alkalien oder Säuren:



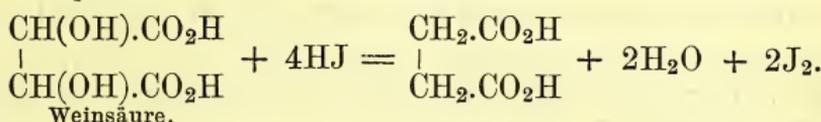
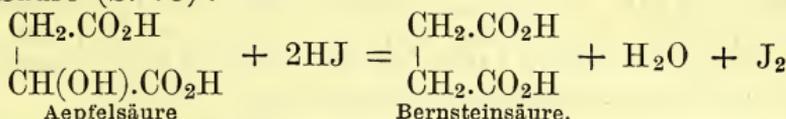
2) Durch Ueberführung von  $\beta$ -Jodpropionsäure (S. 217) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren:



3) Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Fumarsäure und Maleinsäure:



4) Durch Reduction von Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure) und Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) beim Erhitzen mit HJ-Säure (S. 78):



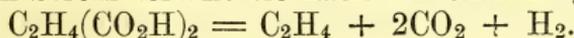
Eine ähnliche Reduction erleidet die Aepfelsäure auch beim Gähren ihres Calciumsalzes.

5) Durch Zersetzen der Acetbernsteinsäureester mit Alkalien (vergl. S. 388).

Zur Darstellung der Bernsteinsäure destillirt man Bernstein in einer eisernen Retorte, verdampft das Destillat und reinigt die hinterbleibende braune Krystallmasse von Bernsteinsäure durch Krystallisation aus verdünnter Salpetersäure. Leichter gewinnt man die Bernsteinsäure durch Gährung von äpfelsaurem Kalk. Man bringt zu rohem äpfelsaurem Kalk Wasser und faulenden Käse, und lässt einige Tage bei 30—40° stehen. Hierauf zersetzt man den gebildeten bernsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. Ueber die Bildung von Bernsteinsäure beim Gähren von weinsaurem Ammoniak s. Ber. 14, 214.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und hat einen schwachsauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 180° und destillirt bei 235°, indem sie theilweise in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gew. Temperatur in 20 Th. Wasser. In Alkohol ist sie schwerer löslich; durch Aether wird sie der wässerigen Lösung grösstentheils entzogen.

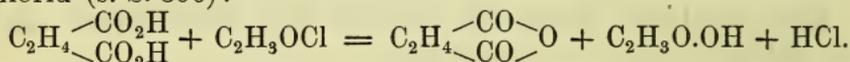
Die wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO<sub>2</sub>. Durch den galvanischen Strom zerfällt sie nach der Gleichung (v. S. 52):



Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich. Das Calciumsalz  $C_4H_4O_4Ca$  scheidet sich aus kalter Lösung mit 3 Mol.  $H_2O$ , aus heisser Lösung mit 1  $H_2O$  aus; es ist in Wasser schwer löslich. Fügt man zu einer Eisenoxydsalzlösung bernsteinsaures Ammoniak, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd als röthlich-brauner Niederschlag gefällt.

Bernsteinsäure-aethylester  $C_2H_4(CO_2.C_2H_5)_2$ , durch Einwirkung von  $ClH$  auf die alkoholische Lösung von Bernsteinsäure erhalten, bildet ein dickes, in Wasser unlösliches Oel, das bei  $216^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,072 bei  $0^\circ$ . Durch Einwirkung von Natrium bildet er Succinylbernsteinsäureester (S. 271).

Bernsteinsäure-anhydrid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$  entsteht bei der Destillation von Bernsteinsäure, oder leichter beim Erwärmen mit 1 Mol.  $PCl_5$ ; ferner durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (s. S. 390):



Krystallisirt aus Alkohol und Aether in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $120^\circ$  und destillirt bei  $250^\circ$ . Beim Kochen mit Wasser wird es wieder in Bernsteinsäure verwandelt.

Durch Einwirkung von 2 Mol.  $PCl_5$  auf Bernsteinsäure entsteht

Succinylchlorid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO.Cl \\ \diagdown CO.Cl \end{matrix}$ , ein bei  $0^\circ$  erstarrendes Oel, das bei  $190^\circ$  siedet. Lässt man auf die aetherische Lösung eines Gemenges von Succinylchlorid und Eisessig Natriumamalgam einwirken, so entsteht Butyrolacton  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} O$  (s. S. 350), das früher für Bernsteinsäurealdehyd  $C_2H_4(CHO)_2$  gehalten wurde.

Lässt man auf Succinylchlorid Zinkaethyl einwirken, so entsteht Succinyldiaethyl  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO.C_2H_5 \\ \diagdown CO.C_2H_5 \end{matrix}$ , welches als ein Diketone (vgl. S. 243) aufzufassen ist. Eine in Wasser unlösliche, nicht flüchtige Flüssigkeit.

Bernsteinsäure-amid, Succinamid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO.NH_2 \\ \diagdown CO.NH_2 \end{matrix}$  wird beim Schütteln von Bernsteinsäureester mit wässrigem Ammoniak als weisses Pulver gefällt. In kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, krystallisirt es aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Bei  $200^\circ$  zerfällt es in Ammoniak und Succinimid.

Succinimid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} NH$  entsteht auch bei schwachem Erhitzen des Anhydrids in einem Strom von trockenem Ammoniak und bei der Destillation des Ammoniumsalzes der

Bernsteinsäure. Es krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in rhombischen Tafeln und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus Aceton krystallisirt es wasserfrei in rhombischen Octaedern. Schmilzt wasserfrei bei  $126^\circ$  und siedet bei  $288^\circ$ .

Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd, Bleioxyd, bildet das Succinimid Metallverbindungen (Salze), in denen Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, z. B.  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} NAg$ .

Die Silberverbindung bildet vierseitige Prismen, die in Ammoniak löslich sind; beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung entsteht Succinimid-argentammonium  $C_4H_4O_2:N(NH_3Ag)$ .

Wie aus diesen Verbindungen ersichtlich, besitzt das Succinimid, wie auch andere Säureimide, einen säureartigen Charakter. Der säureartige Charakter der Kohlenstoffverbindungen wird nicht allein durch die Carboxylgruppe bedingt; auch die Imidgruppe  $NH$  zeigt die Fähigkeit, den Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen (Salze zu bilden), wenn sie an eine oder zwei Carbonylgruppen  $CO$  (wie in  $CO=NH$  Cyansäure und in  $\begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} NH$ ) gebunden ist (v. S. 277). Besonders deutlich zeigt sich dies an den Harnstoffderivaten der Dicarbonsäuren.

Methylsuccinimid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} N.CH_3$  entsteht ähnlich dem Succinimid beim Destilliren von bernsteinsäurem Methylamin. Es krystallisirt in Blättern, schmilzt bei  $66,5^\circ$  und siedet bei  $234^\circ$ .

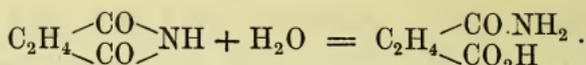
Aethylsuccinimid  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} N.C_2H_5$ , aus bernsteinsäurem Aethylamin, krystallisirt in breiten Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei  $26^\circ$  und siedet bei  $234^\circ$ .

Destillirt man Succinimid mit Zinkstaub, so entsteht durch Entziehung von Sauerstoff Pyrrol  $C_4H_5N$  (s. dieses):



In gleicher Weise entsteht aus Aethylsuccinimid Aethylpyrrol  $C_4H_4N(C_2H_5)$ .

Succinaminsäure  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CO.NH_2 \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$  entsteht beim Erhitzen von Succinimid mit Barytwasser:



Sie ist krystallinisch und zersetzt sich leicht mit Wasser in Bernsteinsäure und Ammoniak.

Mono- und Dibrombernsteinsäure entstehen beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150—180°; erstere bildet sich namentlich bei Anwendung von viel Wasser. Weit leichter erfolgt die Bromirung von Bernsteinsäureester, oder von Bernsteinsäure-chlorid und -anhydrid (vgl. S. 215). Hierbei ist es nicht nöthig die beiden letzteren Substanzen als solche anzuwenden, sondern es genügt, wenn man die Bernsteinsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor mit Brom erwärmt (Ber. 14, 892).

Monobrombernsteinsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  entsteht auch durch Vereinigung von Fumarsäure und Maleinsäure mit HBr-Säure ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{HBr} = \text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$ ). Sie krystallisirt in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich in HBr und Fumarsäure; die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit wässrigem Silberoxyd geht sie in Oxybernsteinsäure  $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$  (Aepfelsäure) über.

Dibrombernsteinsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  entsteht auch durch directe Vereinigung von Fumarsäure mit Brom. Man gewinnt sie durch Erhitzen von Bernsteinsäure (12 Th.), mit Brom (33 Th.) und Wasser (12 Th.) auf 150—180°, bis alles Brom verschwunden ist, oder durch Erwärmen von Bernsteinsäure mit Brom bei Gegenwart von Phosphor (s. oben). Sie bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, die beim Erhitzen auf 200—235° sich in HBr und Brommaleinsäure zersetzen. Ihre Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser: das Silbersalz bildet Dioxybernsteinsäure (inactive Weinsäure), das Natriumsalz giebt Monobromäpfelsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ , das Baryumsalz bildet inact. Weinsäure und Monobrommaleinsäure  $\text{C}_2\text{HBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung geht die Dibrombernsteinsäure in Fumarsäure über; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in HBr und Brommaleinsäure.

Ihr Methylester  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}(\text{CO}_2.\text{CH}_3)_2$  schmilzt bei 62°; der Aethylester bei 68° und siedet bei 140—150°.

Eine isomere Dibrombernsteinsäure, die

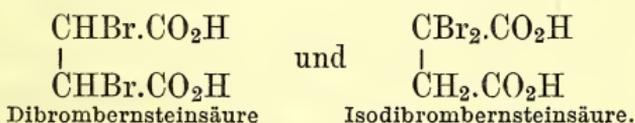
Isodibrombernsteinsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  entsteht in geringer Menge beim Bromiren der Bernsteinsäure und wird durch Addition von  $\text{Br}_2$  zu Maleinsäure (siehe diese) erhalten. Sie ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Schmilzt bei 160°

und zersetzt sich bei 180°, oder beim Kochen mit Wasser, in HBr und die sog. Isobrommaleinsäure (S. 415). Mit Silberoxyd und Wasser bildet sie inact. Weinsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in Bernsteinsäure verwandelt. Beim Erwärmen mit KJ-Lösung entsteht Fumarsäure.

Die Ester der Isodibrombernsteinsäure, durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösungen der Säure erhalten, sind flüssig und werden beim Erwärmen leicht zersetzt. Das Anhydrid  $C_2H_2Br_2(CO)_2O$  entsteht beim Erhitzen von Maleinsäureanhydrid  $C_2H_2(CO)_2O$  mit Brom (in Chloroform gelöst) auf 100°; krystallisiert in Tafeln, schmilzt bei 42° und zersetzt sich gegen 100° in HBr und Brommaleinsäureanhydrid. Mit Wasser vereinigt es sich leicht zu Isodibrombernsteinsäure.

Beide Dibrombernsteinsäuren geben mit alkoh. Kalilösung Acetylendicarbonsäure  $C_2(CO_2H)_2$ .

Man nimmt gewöhnlich an, dass beide Dibrombernsteinsäuren von der gew. Bernsteinsäure deriviren, entsprechend den Formeln:



Es erscheint jedoch möglich, dass zwischen ihnen ähnliche Beziehungen stattfinden, wie zwischen Maleinsäure und Fumarsäure (s. S. 412), dass die Isodibrombernsteinsäure nach der ersteren Formel constituirt ist und die gew. Dibrombernsteinsäure (aus Fumarsäure entstehend) ein Derivat der Isobernsteinsäure nach der Formel  $CH_2Br.CBr(CO_2H)_2$  darstellt.

Tribrombernsteinsäure  $C_2HBr_3(CO_2H)_2$  entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleinsäure und Isobrommaleinsäure; nadelförmige Krystalle die bei 136—137° schmelzen. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei 60° in  $CO_2$ , HBr und Dibromacrylsäure  $C_3H_2Br_2O_2$ , die bei 85° schmilzt.

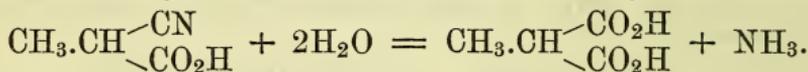
Sulfobernsteinsäure  $C_2H_3\left\{\begin{array}{l} (CO_2H)_2 \\ SO_3H \end{array}\right\}$  entsteht beim Auflösen von Bernsteinsäure in rauchender Schwefelsäure und durch Vereinigung von Fumar- und Maleinsäure mit sauren schwefligsauren Alkalien. Sie ist dreibasisch.

Die Amidobernsteinsäure  $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$ , Asparaginsäure, und die Aminsäure der Amidobernsteinsäure  $C_2H_3(NH_2)\begin{array}{l} \text{—CO}_2\text{H} \\ \text{—CO.NH}_2 \end{array}$ , das Asparagin, werden bei der Aepfel-

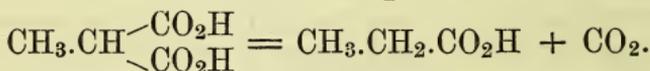
säure beschrieben werden, zu welcher sie in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Glycocoll (Amidoessigsäure) zur Glycolsäure.

Die Diamidobernsteinsäure  $C_2H_2(NH_2)_2$   $\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  entsteht aus Dibrombernsteinsäure beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100°. Sie stellt ein Diglycocoll dar (s. S. 355) und bildet ein krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver. Durch salpetrige Säure wird sie in Weinsäure verwandelt.

2) Isobernsteinsäure  $CH_3.CH$   $\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ , Aethyliden-dicarbon-säure wird aus der  $\alpha$ -Chlor- und Brompropionsäure (S. 217) mittelst des Cyanides erhalten (Ber. 13, 209):

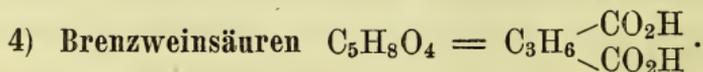


Erhitzt man Aethylidenbromid  $CH_3.CHBr_2$  mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht durch moleculare Umlagerung nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern gew. Aethylenbernsteinsäure. Ferner kann die Isobernsteinsäure aus Malonsäureester mittelst Natrium und Methyljodid erhalten werden. Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen und ist leichter löslich als wie die gew. Bernsteinsäure (in 4 Th. Wasser). Sie sublimirt schon unter 100° in Tafeln, schmilzt bei 130° und zerfällt beim weiteren Erhitzen in  $CO_2$  und Propionsäure:

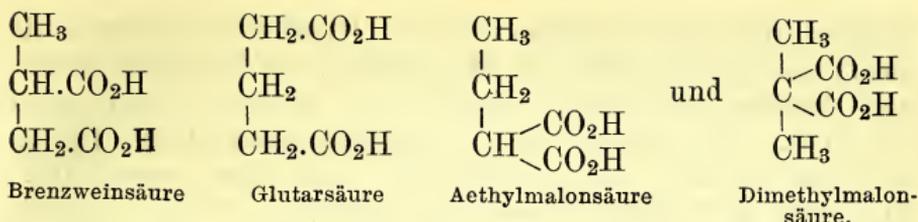


Die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Wasser über 100° (v. S. 389). Ihr Aethylester  $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$  siedet bei 196°.

Bromisobernsteinsäure  $CH_3.CBr(CO_2H)_2$ , durch Erhitzen von Isobernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehend, bildet grosse zerfliessliche Prismen und ist leicht zersetzbar.

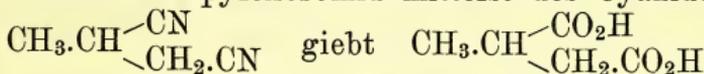


Der Theorie nach sind 4 Säuren dieser Formel möglich



1) Brenzweinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Propylendicar-

bonsäure, wurde zuerst durch trockene Destillation von Weinsäure (mit Bimsstein gemengt) erhalten. Synthetisch entsteht sie aus Propylenbromid mittelst des Cyanides:



und durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die drei isomeren Säuren: Ita-, Citra- und Mesaconsäure:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ . Ferner entsteht sie: aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylacetbernsteinsäureester (erhalten durch Methylierung von Acetbernsteinsäureester und durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionsäureester auf Acetessigester S. 270); aus  $\beta$ -Brombuttersäure mittelst des Cyanides und aus Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  beim Erhitzen für sich auf  $170^\circ$  oder mit Salzsäure auf  $100^\circ$ . Sie bildet kleine rhombische Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, schmilzt bei  $112^\circ$  und zersetzt sich bei raschem Erhitzen über  $200^\circ$  in Wasser und Brenzweinsäureanhydrid. Erhitzt man sie längere Zeit auf  $200$ — $210^\circ$ , so spaltet sie sich in  $\text{CO}_2$  und Buttersäure. Dieselbe Zersetzung erleidet die Pyroweinsäure in wässriger Lösung bei Gegenwart von Uransalzen unter Einwirkung des Sonnenlichtes.

Das neutrale Calciumsalz  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  ist in Wasser schwer löslich, ebenso das saure Kaliumsalz  $\text{C}_5\text{H}_7\text{KO}_4$ . Ihr Aethylester siedet bei  $218^\circ$ .

Das Anhydrid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{O}$ , durch Erhitzen von Brenzweinsäure über  $220^\circ$  entstehend, destillirt als schweres Oel über, das bei  $244,9^\circ$  siedet, in Wasser untersinkt und allmählich wieder Brenzweinsäure bildet (Ann. 191, 48).

2) Normale Brenzweinsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  Glutarsäure, ist zuerst durch Reduction von  $\alpha$ -Oxyglutarsäure

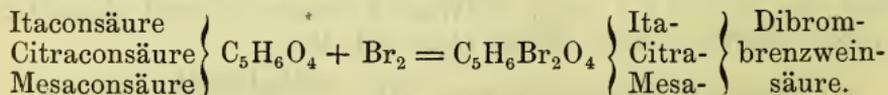
mittelst HJ-Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie aus Trimethylenbromid (S. 86) mittelst des Cyanides, ferner aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 270). Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln, schmilzt bei  $97^{\circ}$  und destillirt fast unzersetzt gegen  $303^{\circ}$ . Löst sich in 1,2 Th. Wasser von  $14^{\circ}$ .

Das Ca-Salz  $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$  und das Baryumsalz  $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$  sind in Wasser leicht löslich: das erstere leichter in kaltem als in heissem. Der Aethylester  $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$  siedet bei  $237^{\circ}$ . Das Anhydrid  $C_5H_6O_3$  entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf  $230-280^{\circ}$ , und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der Säure. Krystallisirt in feinen Nadeln, die bei  $56-57^{\circ}$  schmelzen (nach dem Erstarren schmilzt es bei  $36^{\circ}$ ) und siedet gegen  $285^{\circ}$ .

3) Aethylmalonsäure  $C_2H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  entsteht aus  $\alpha$ -Brombuttersäureester mittelst des Cyanides und aus Malonsäureester mittelst Na und  $C_2H_5J$ . Ist der gew. Brenzweinsäure sehr ähnlich und schmilzt bei  $111,5^{\circ}$ ; zerfällt schon gegen  $160^{\circ}$ , rasch bei  $170^{\circ}$ , in Buttersäure und  $CO_2$ . Das Calciumsalz  $C_5H_6O_4Ca + H_2O$  bildet Prismen und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Der Aethylester siedet bei  $200^{\circ}$ .

4) Dimethylmalonsäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  entsteht (neben Oxyisobuttersäure) aus Bromisobuttersäureester mittelst Cyankalium, ferner durch Methylierung von Malonsäureester. Krystallisirt in vierseitigen Prismen; in Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser, aber schwerer als die Isomeren. Sublimirt gegen  $120^{\circ}$  und schmilzt bei  $186^{\circ}$  unter Zersetzung in  $CO_2$  und Isobuttersäure. Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln, das Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Der Aethylester siedet bei  $195^{\circ}$ .

Isomere Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der isomeren Brenzweinsäuren entstehen durch directe Addition von HCl, HBr und  $Br_2$  zu den ungesättigten isomeren Säuren  $C_5H_6O_4$ : der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (S. 417). Je nach der Stammsubstanz bezeichnet man diese Producte als Ita-, Citra- und Mesa-derivate der Brenzweinsäuren:



Die Itachlor-brenzweinsäure entsteht aus Itaconsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $130^{\circ}$ , schmilzt gegen  $145^{\circ}$

und geht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien in Itamalsäure  $C_5H_7(OH)O_4$  über; mit Silberoxyd entsteht Paraconsäure  $C_5H_6O_4$ .

Die Citra- oder Mesa-chlorbrenzweinsäure entsteht aus Citraconsäureanhydrid und conc. HCl-Säure in der Kälte, und durch Erhitzen von Mesaconsäure mit conc. HCl-Säure auf  $140^\circ$ , krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei  $129^\circ$ . Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in HCl und Mesaconsäure, beim Kochen mit Alkalien in HCl,  $CO_2$  und Methacrylsäure  $C_4H_6O_2$ .

Durch rauchende HBr-Säure entsteht aus Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid, wie auch aus Mesaconsäure (bei  $140^\circ$ ), dieselbe Brombrenzweinsäure  $C_5H_7BrO_4$ . Sie schmilzt bei  $148^\circ$  und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in  $CO_2$ , HBr und Methacrylsäure. Itabrombrenzweinsäure, aus Itaconsäure, ist in Wasser schwerer löslich und schmilzt bei  $137^\circ$ .

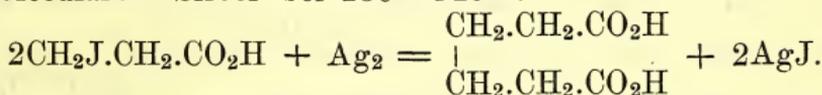
Die Ita-, Citra- und Mesa-dibrombrenzweinsäuren  $C_5H_6Br_2O_4$  unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen der Lösung ihres Natriumsalzes Aconsäure  $C_5H_4O_4$ ; die Citra- und Mesa-Verbindung bilden dagegen Brommethacrylsäure (S. 234).

Alle diese Substitutionsproducte geben bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff dieselbe gew. Pyroweinsäure.

5) Säuren  $C_6H_{10}O_4 = C_4H_8 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ . Von den 8 möglichen

Isomeren sind 7 bekannt; erwähnt seien:

1) Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  ist zuerst durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie durch Erhitzen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit sog. molecularem Silber bei  $130-140^\circ$ :



Ferner bildet sie sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hydromuconsäure  $C_6H_8O_4$  (S. 417) und durch Oxydation von Sebacinsäure mittelst Salpetersäure (neben Bernsteinsäure). Sie krystallisirt in glänzenden Blättern oder Prismen, löst sich in 13 Th. kalten Wassers und schmilzt bei  $148^\circ$ .

2) Dimethylbernsteinsäure  $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ | \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$  entsteht aus  $\alpha$ -Brompropionsäure  $CH_3.CHBr.CO_2H$  durch Erhitzen mit molecularem Silber; ferner aus Acetessigsäureester mittelst  $\alpha$ -Brompropionsäureester und Methyljodid (S. 270); schmilzt bei  $165-167^\circ$ .

3) Aethylbernsteinsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , aus Acetbernsteinsäure-ester (S. 269) und Aethyljodid, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 98 °.

4) Methylglutarsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , aus Methylacetessigsäureester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester, schmilzt bei 76 °.

Höhere zweibasische Säuren entstehen bei der Oxydation der Fettsäuren oder der Oelsäuren mittelst Salpetersäure; zugleich bilden sich hierbei fast stets Bernsteinsäure und Oxalsäure. Auch die Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  (S. 238) zerfallen meist bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$ . Man trennt das Gemenge der erhaltenen Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Aether, wobei die höheren Glieder als weniger löslich sich zuerst ausscheiden (Ber. 14, 560).

Pimelinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  bildet sich auch beim Schmelzen der Camphersäure mit Kalihydrat. Sie schmilzt bei 114 ° und löst sich in 40 Th. kalten Wassers. Eine isomere Säure entsteht durch Oxydation von Suberon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (aus Korksäure), und durch Erhitzen von Furonsäure mit HJ. Sie krystallisirt in grossen dünnen Tafeln und schmilzt bei 100 °.

Korksäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Suberinsäure, wird durch Kochen von Kork oder fetten Oelen mit Salpetersäure erhalten (Ber. 13, 1165). Sie bildet lange Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 140 ° und sublimirt unzersetzt. Sie löst sich in 200 Th. kalten Wassers; leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Aethylester siedet bei 280—282 °. Durch Destillation des Kalksalzes entstehen Hexan  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  und Suberon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} = \begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$ , eine bei 180 ° siedende, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit.

Eine isomere Säure, die Tetramethylbernsteinsäure  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist durch Erhitzen von Bromisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CO}_2\text{H}$  mit molecularem Silber erhalten worden. Sie schmilzt bei 95 ° und löst sich in 45 Th. Wasser von 10 °.

Ein drittes Isomeres, die Diaethylbernsteinsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  entsteht auf dieselbe Weise aus  $\alpha$ -Brombuttersäure  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{H}$ ; ihr Aethylester siedet bei 233—235 °.

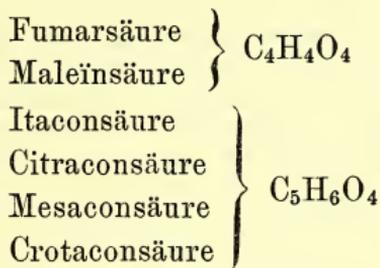
Lepargylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Azelainsäure, wird am leichtesten durch Oxydation von Ricinusöl erhalten (Ber. 14, 560). Sie krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, schmilzt bei 106 ° und löst sich in 100 Th. kalten Wassers.

Sebacinsäure  $C_{10}H_{18}O_4$  entsteht bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, bei der Oxydation von Stearinsäure und Wallrath, beim Schmelzen der Ricinusölsäure mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei  $127^\circ$  schmelzen.

Brassylsäure  $C_{11}H_{20}O_4$ , durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei  $108^\circ$  und ist in Wasser fast unlöslich.

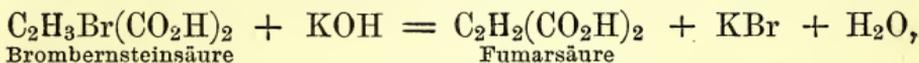
Roccellsäure  $C_{17}H_{32}O_4$  findet sich in freiem Zustande in *Roccella tinctoria*. Bei  $132^\circ$  schmelzende Prismen.

### Ungesättigte Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

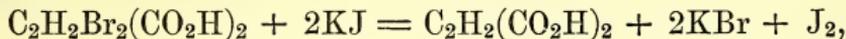


Hydromuconsäure  $C_6H_8O_4$ .

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe zu den Fettsäuren. Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonsäuren durch Entziehung von 2H-Atomen erhalten werden, indem man auf die Monobromderivate mit Alkalien einwirkt:



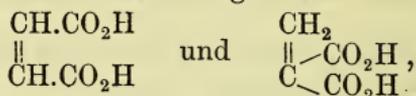
oder die Dibromderivate mit Jodkaliumlösung erhitzt (v. S. 230). So entsteht aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure Fumarsäure:



ferner aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure  $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$  Mesaconsäure  $C_3H_4(CO_2H)_2$ . Gewöhnlich gewinnt man aber die ungesättigten Säuren aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser (v. S. 230).

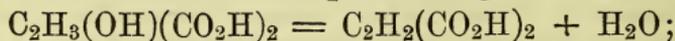
Die Isomerien dieser Reihe müssen durch die Structurfälle der mit den Carboxylen verbundenen Gruppen  $C_nH_{2n-2}$  bedingt sein. Bis jetzt aber ist die Structur auch der niederen Glieder

noch nicht sichergestellt. Von der Formel des niedrigsten Gliedes dieser Reihe  $C_2H_2(CO_2H)_2$  sind zwei isomere Säuren bekannt: die Fumarsäure und Maleinsäure. Bei der Annahme, dass in allen ungesättigten Verbindungen eine sog. doppelte Bindung zweier vierwerthiger C-Atome stattfindet (vgl. S. 27), sind für diese Formel nur zwei Structurfälle möglich:



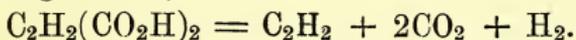
ersterer der Bernsteinsäure, letzterer der Isobernsteinsäure entsprechend. Gewöhnlich nimmt man an, dass die Fumarsäure nach der ersten, die Maleinsäure nach der zweiten Formel constituirte ist (die Annahme, dass die Maleinsäure ein zweiwerthiges C-Atom enthält, giebt keine Erklärung für ihr Verhalten). Es ist aber sehr möglich, dass gerade umgekehrt der Maleinsäure die erste, der Fumarsäure aber die zweite Formel zukommt. Es sprechen hierfür einige synthetische Bildungsweisen der beiden Säuren und ferner der Umstand, dass die Maleinsäure, nicht aber die Fumarsäure, befähigt ist ein Anhydrid zu bilden (vgl. S. 390). Die Entscheidung dieser Frage ist durch die bei diesen, wie auch bei den höheren Säuren (ähnlich wie bei den Crotonsäuren, S. 233) leicht eintretenden Umlagerungen sehr erschwert. So verwandelt sich die Maleinsäure bei längerem Erhitzen auf  $130^\circ$ , oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure (ferner bei der Einwirkung von HBr- und HJ-Säure oder von Brom) in Fumarsäure. Ebenso werden die Ester der Maleinsäure, wenn bei ihrer Darstellung Spuren von Jod vorhanden sind, in Fumarsäureester umgewandelt. Umgekehrt bildet die Fumarsäure beim Destilliren Maleinsäureanhydrid, welches mit Wasser sich zu Maleinsäure verbindet. Aus solchen Umlagerungen erklärt es sich wahrscheinlich auch, dass Maleinsäure und Fumarsäure durch Reduction (nascirenden Wasserstoff etc.) in dieselbe Bernsteinsäure übergeführt werden, während eine nach der zweiten Formel constituirte Säure Isobernsteinsäure bilden sollte. Ebenso geben beide Säuren mit HBr-Säure die Monobrombernsteinsäure. Mit Brom bilden sie zwei verschiedene Dibrombernsteinsäuren (S. 405), welche aber beide durch Silberoxyd und Wasser in dieselbe inact. Weinsäure übergeführt werden.

1) Fumarsäure und Maleinsäure  $C_2H_2 \begin{array}{l} \text{---} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{---} \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  werdendurch trockene Destillation von Aepfelsäure gewonnen:



im Rückstande hinterbleibt Fumarsäure, während Maleinsäure

und Maleinsäureanhydrid übergehen (Ber. 12, 2281). Die beiden letzteren entstehen besonders reichlich bei raschem Erhitzen der Aepfelsäure, während durch längeres Erhitzen auf 150° vorherrschend Fumarsäure gebildet wird. Erhitzt man Maleinsäure längere Zeit auf 130°, so geht sie in Fumarsäure über; destillirt man Fumarsäure, so zerfällt sie in Wasser und Maleinsäureanhydrid. Bei der Electrolyse der conc. Lösung der Natriumsalze bilden beide Säuren Acetylen (vergl. S. 69):



Synthetisch ist die Maleinsäure (ihr Ester) aus Dichloressigsäureester  $CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  beim Erhitzen mit Silber oder Natrium erhalten worden. Die Fumarsäure entsteht aus  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure (welche  $\alpha$ -Chloracrylsäure  $CH_2:CCl \cdot CO_2H$  bildet, s. S. 232) durch Einwirkung von Cyankalium und Kalilauge. Beide Synthesen sprechen dafür, dass der Maleinsäure die erste, der Fumarsäure aber die zweite Formel (s. S. 412) zukommt. Diesem Schlusse steht jedoch die Angabe entgegen, dass aus  $\beta$ -Dibrompropionsäure (welche  $\alpha$ -Bromacrylsäure  $CH_2:CBr \cdot CO_2H$  giebt, s. S. 232) mittelst Cyankalium und Kalilauge Maleinsäure, aus Chloraethenyltricarbonsäureester  $C_2H_2Cl(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$  aber Fumarsäure gebildet wird (Ber. 13, 160 u. 2163).

Die Fumarsäure findet sich in freiem Zustande in vielen Pflanzen, so im isländischen Moos, in *Fumaria officinalis*, in einigen Pilzen. Sie entsteht beim Erhitzen von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkaliumlösung; ferner aus Monobrombernsteinsäure beim Erhitzen und aus Sulfobernsteinsäure beim Schmelzen mit Kali. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Mineralsäuren als weisses krystallinisches Pulver ausgeschieden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen gestreiften Prismen. Sie schmeckt stark sauer und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt nur schwierig, sublimirt gegen 200°, indem sie grösstentheils in Maleinsäureanhydrid und Wasser zerfällt. Durch Natriumamalgam, HJ-Säure und andere Reductionsmittel wird sie in gew. Bernsteinsäure umgewandelt. Metallisches Zink vereinigt sich mit Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser zu bernsteinsaurem Zink  $C_4H_4O_4 + Zn = C_4H_4O_4Zn$ .

Mit rauchender HBr-Säure bildet die Fumarsäure bei 100°

Monobrombernsteinsäure. Mit Brom (und Wasser) vereinigt sie sich bei gew. Temperatur sehr langsam, schnell beim Erhitzen auf 100°, zu Dibrombernsteinsäure. Mit Natronlauge auf 100° oder mit Wasser auf 150—200° erhitzt, bildet Fumarsäure inact. Aepfelsäure, welche bei 135° in Wasser und Maleinsäure zerfällt.

Die Salze der Fumarsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser sehr schwer löslich. Das Silbersalz  $C_4H_2O_4Ag_2$  ist ganz unlöslich; es wird daher auch aus ganz verdünnten Lösungen alle Fumarsäure durch Silbernitrat gefällt.

Die Ester der Fumarsäure entstehen aus fumarsaurem Silber mittelst der Alkyljodide, und beim Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen von Fumarsäure und Maleinsäure (Ber. 12, 2283). Sie verbinden sich ebenso leicht mit 2Br (zu Dibrombernsteinsäureestern) wie die Maleinsäurederivate.

Der Methylester  $C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$  bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 102° und siedet bei 192°. Der Aethylester, auch aus Aepfelsäureester mittelst  $PCl_3$  entstehend, ist flüssig und siedet bei 218°.

Maleinsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen Geschmack. Sie schmilzt bei 130° und destillirt bei 160° unter Zersetzung in ihr Anhydrid und Wasser. Beim längeren Erhitzen auf 130°, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit HBr- und HJ-Säure geht sie in Fumarsäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in gew. Bernsteinsäure übergeführt. Zink löst sich in wässriger Maleinsäure ohne Wasserstoffentwicklung zu maleinsaurem und saurem bernsteinsaurem Zink:



Mit rauchender HBr-Säure vereinigt sich Maleinsäure schon bei 0° zu Monobrombernsteinsäure; zugleich entsteht in aequivalenter Menge Fumarsäure. Mit Brom (und Wasser) bildet sie schon bei gew. Temperatur Isodibrombernsteinsäure und Fumarsäure.

Die Ester der Maleinsäure entstehen aus maleinsaurem Silber mittelst der Alkyljodide; bei Anwesenheit von Spuren von Jod werden sie beim Erwärmen in Fumarsäureester verwandelt. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösungen von Maleinsäure entstehen ebenfalls Fumarsäureester. Mit Brom verbinden sie sich

zu Dibrombernsteinsäureestern, indem zunächst wahrscheinlich Fumarsäureester gebildet werden.

Der Methylester  $C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$  ist flüssig und siedet bei  $205^\circ$ . Der Aethylester siedet bei  $225^\circ$ .

Maleïnsäure-anhydrid  $C_4H_2O_3 = \begin{array}{l} \text{CH.CO} \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{O}$  entsteht beim

Destilliren von Maleïnsäure oder Fumarsäure oder leichter beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Acetylchlorid (v. S. 390); man reinigt es durch Krystallisation aus Chloroform (Ber. 12, 2281 u. 14, 2546). Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $53^\circ$  ( $60^\circ$ ) und siedet bei  $202^\circ$  ( $196^\circ$ ). Mit Wasser verbindet es sich wieder zu Maleïnsäure, mit Brom bei  $100^\circ$  zu Isodibrombernsteinsäure-anhydrid.

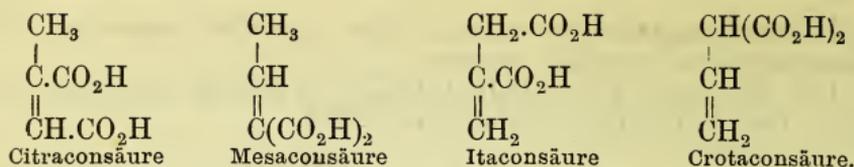
Chlormaleïnsäure (?)  $C_4H_3ClO_4$ , in Wasser leicht löslich und bei  $171^\circ$  schmelzend, ist aus Weinsäure mittelst  $PCl_5$  und Zersetzen des zuerst gebildeten Chlorides  $C_2HCl(COCl)_2$  mit Wasser erhalten worden. Ihr Aethylester  $C_4HClO_4(C_2H_5)_2$ , eine gegen  $245^\circ$  siedende Flüssigkeit, entsteht in gleicher Weise aus Weinsäureaethylester.

Brommaleïnsäure  $C_4H_3BrO_4$  entsteht durch Kochen von dibrombernsteinsäurem Baryum oder der freien Säure mit Wasser; leicht lösliche Prismen, die bei  $128^\circ$  schmelzen. Bromfumarsäure  $C_4H_3BrO_4$ , Isobrommaleïnsäure genannt, entsteht aus Isodibrombernsteinsäure oder deren Baryumsalz durch Kochen mit Wasser; in Wasser leicht lösliche Blätter, die bei  $177-178^\circ$  schmelzen.

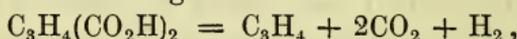
Brommaleïnsäure und Bromfumarsäure verhalten sich gegen Brom und HBr ganz wie Maleïnsäure und Fumarsäure. Beim Kochen mit verdünnter HBr-Säure geht die Brommaleïnsäure in Bromfumarsäure über; ebenso werden auch ihre Ester beim Erwärmen mit Jod in Bromfumarsäureester verwandelt. Durch Natriumamalgam werden beide in Fumarsäure und dann in Bernsteinsäure verwandelt. Beim Destilliren zerfallen beide in Wasser und Brommaleïnsäure-anhydrid  $C_4HBrO_3$ , das mit Wasser leicht Brommaleïnsäure bildet (Ann. 195, 56).

2) Säuren  $C_5H_6O_4 = C_3H_4 \begin{array}{l} \text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{array}$ .

Von den fünf möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt — die Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Crotaconsäure. Ihre Structur entspricht vielleicht den Formeln

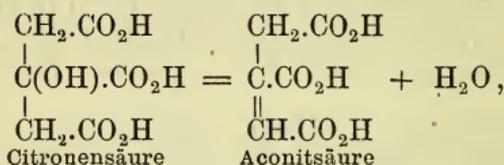


Darnach stehen Citraconsäure (und Itaconsäure), ihrem ganzen Verhalten entsprechend, in ähnlicher Beziehung zu Mesaconsäure wie Maleinsäure zur Fumarsäure. Citraconsäure und Itaconsäure bilden, ähnlich der Maleinsäure, entsprechende Anhydride, während die Mesaconsäure beim Destilliren Citraconsäureanhydrid giebt. Bei der Electrolyse ihrer Alkalisalze zerfallen die drei ersteren Säuren nach der Gleichung:



wobei aus Citraconsäure und Mesaconsäure gew. Allylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}:\text{CH}$ , aus Itaconsäure aber Isoallylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}:\text{CH}_2$  gebildet wird.

Citraconsäure und Itaconsäure entstehen bei der Destillation von Citronensäure. Es bildet sich hierbei zunächst Aconitsäure:



welche beim weiteren Erhitzen durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Wasser in Citraconsäure- und Itaconsäure-anhydrid übergeht:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Im Destillat finden sich beide Anhydride, von denen das erstere sich mit dem Wasser sehr leicht zu Itaconsäure verbindet (Ber. 13, 1541). Die trockene Itaconsäure zerfällt beim Destilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid, welches beim Erwärmen mit Wasser in die Säure übergeht. Erhitzt man Citraconsäure längere Zeit auf  $100^\circ$  oder die wässrige Lösung auf  $130^\circ$ , so geht sie in Itaconsäure über. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit conc. Halogenwasserstoffsäuren wird dagegen Citraconsäure in die schwer lösliche Mesaconsäure verwandelt.

Mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit Chlor und Brom verbinden sich Citra-, Ita- und Mesaconsäure zu Derivaten der Brenzweinsäure (vgl. S. 408); hierbei reagiren die beiden erstern Säuren schon in der Kälte, die Mesaconsäure aber erst beim Erhitzen. Durch nascirenden Wasserstoff werden alle drei Säuren in ein und dieselbe Brenzweinsäure verwandelt.

Citraconsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  wird aus ihrem Anhydride durch Erwärmen mit Wasser gewonnen. Sie krystallisirt in glänzenden Prismen, die an der Luft zerfliessen, und schmilzt bei  $80^\circ$ . Beim Destilliren zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid. Citraconsäure-anhydrid

$C_5H_4O_3$  entsteht auch beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid und wird durch wiederholte Destillation des aus Citronensäure entstehenden Destillates (s. oben) gewonnen. Eine ölige Flüssigkeit, die bei  $213-214^\circ$  unter theilweiser Umwandlung in Xeronsäureanhydrid (s. unten) siedet; verbindet sich mit Wasser wieder leicht zu Citraconsäure.

Itaconsäure  $C_5H_6O_4$  wird am besten durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3—4 Th. Wasser auf  $150^\circ$  erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Octaëdern, löst sich in 17 Th. Wasser von  $10^\circ$ , schmilzt bei  $161^\circ$  und zerfällt beim Destilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Itaconsäure-anhydrid  $C_5H_4O_3$  wird durch Erwärmen von Itaconsäure mit Acetylchlorid erhalten (Ber. 13, 1541). Es krystallisirt aus Chloroform in rhombischen Prismen, schmilzt bei  $68^\circ$  und destillirt im luftverdünnten Raum unverändert, bei gew. Druck aber als Citraconsäureanhydrid über.

Mesaconsäure  $C_5H_6O_4$  entsteht auch beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf  $200^\circ$ , und wird durch Eindampfen von Citraconsäureanhydrid mit verdünnter Salpetersäure gewonnen (Ann. 188, 73). Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich (in 47 Th. bei  $18^\circ$ ), krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $202^\circ$  und zerfällt bei  $250^\circ$  in Citraconsäureanhydrid und Wasser.

Ueber die Ester der Citra-, Ita- und Mesaconsäure siehe Ber. 14, 2785.

Crotaconsäure  $C_5H_6O_4$  ist aus  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (S. 233) mittelst Cyankalium erhalten worden. Schmilzt bei  $119^\circ$  und zerfällt gegen  $130^\circ$  in  $CO_2$  und Crotonsäure, welche wahrscheinlich durch Umlagerung der zunächst entstehenden Isocrotonsäure gebildet wird.

3) Hydromuconsäure  $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chlormuconsäure  $C_6H_4Cl_2O_4$ , welche aus der Schleimsäure erhalten wird, indem man letztere mit  $PCl_5$  erwärmt und das entstehende Chlorid  $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$  mit Wasser zerlegt. Sie krystallisirt in grossen Prismen, ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei  $195^\circ$ . Durch Natriumamalgam geht sie in Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  über; mit Brom verbindet sie sich zu Dibromadipinsäure.

4) Teraconsäure  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$  entsteht neben Brenzterebinsäure bei der Destillation von Terebinsäure (Ann. 208, 50) und schmilzt bei  $161-162^\circ$  unter Zersetzung in Wasser und ihr Anhydrid, das gegen  $275^\circ$  siedet und mit Wasser sich wieder zu Teraconsäure verbindet. Durch HBr-Säure wird sie in die isomere Terebinsäure (s. diese) übergeführt.

5) Xeronsäure  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ . Ihr Anhydrid  $C_8H_{10}O_3$  entsteht beim Destilliren von Citraconsäureanhydrid; eine in

Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die bei 242° siedet. Scheidet man die Säure aus ihren mittelst des Anhydrides dargestellten Salzen ab, so zerfällt sie in Wasser und Anhydrid.

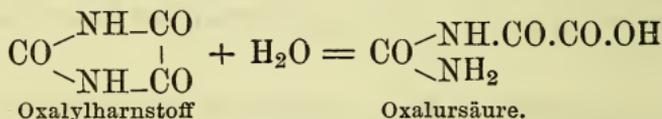
Zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-6}O_4$ .

Acetylendicarbonsäure  $C_4H_2O_4 = \begin{array}{c} C.CO_2H \\ || \\ C.CO_2H \end{array}$  entsteht durch Einwir-

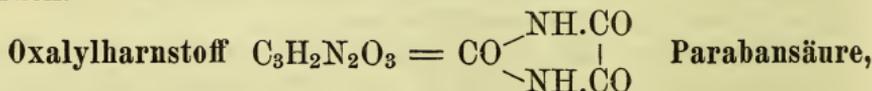
kung von alkoh. Kalilösung auf Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, die schon an der Luft entweichen; die wasserfreie Säure zersetzt sich schon bei 100° unter  $CO_2$ -Entwicklung. Das primäre Kaliumsalz  $C_4HKO_4$  ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in  $CO_2$  und propiolsaures Kalium (S. 239) zerlegt.

### Carbamide der Dicarbonsäuren.

Die Harnstoffderivate oder Carbamide (Ureide) der Dicarbonsäuren sind denen der zweiwerthigen Säuren ganz analog (v. S. 378). Werden 2 H-Atome im Harnstoff durch die Säureradicale ersetzt, so resultiren die eigentlichen Ureide, welche bei der Einwirkung von Alkalien zunächst in die sog. Ursäuren übergehen:



Letztere zerfallen weiter in Harnstoff (resp.  $CO_2$  und  $NH_3$ ) und die Säure, während aus den Ureiden der zweiwerthigen Säuren Amidosäuren entstehen. Die meisten dieser Ureide sind zuerst als Zersetzungsproducte der Harnsäure erhalten worden.



entsteht durch energische Oxydation von Harnsäure und Alloxan (v. S. 424) und wird durch Verdampfen der Lösung von Harnsäure in 3 Th. gew. Salpetersäure erhalten (Ann. 172, 74). Synthetisch wird er durch Einwirkung von  $POCl_3$  auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure gebildet.

Löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen; unter gewissen Bedingungen scheidet er sich mit 1 Mol. Wasser in grossen Krystallen ab, die erst bei 150° Wasser verlieren. Der Oxalylharnstoff reagirt sauer, besitzt einen säureartigen Charakter, da er zwei an Carbonyle gebundene Imidgruppen enthält (s. S. 403) und wird gew. Parabansäure genannt.

Die Salze der Parabansäure sind meist sehr unbeständig und werden durch Wasser sogleich in Oxalursäure-Salze übergeführt. Die primären Alkalisalze, wie  $C_3HKN_2O_3$ , werden als krystallinische Niederschläge gefällt, wenn man zu der Lösung von Parabansäure in absol. Alkohol Kalium- oder Natriumaethylat hinzufügt. Das Disilbersalz  $C_3Ag_2N_2O_3$  wird aus den Lösungen der Säure durch Silbernitrat als krystallinischer Niederschlag gefällt.

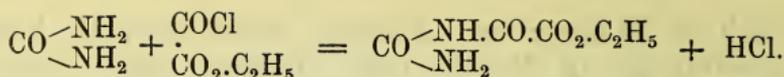
Methylparabansäure  $C_3H(CH_3)N_2O_3$  entsteht durch Kochen von Methylharnsäure mit Salpetersäure oder von Theobromin mit Chromsäuremischung. Sie ist auch in Aether löslich und krystallisirt in Prismen, die bei 149,5° schmelzen. Durch Alkalien wird sie in Methylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

Dimethylparabansäure  $C_3(CH_3)_2N_2O_3$ , Cholestrophan, entsteht aus Thein beim Kochen mit Salpetersäure, Chlorwasser oder Chromsäuremischung, ferner aus parabansaurem Silber  $C_3Ag_2N_2O_3$  beim Erwärmen mit Aethyljodid. Krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 145° und destillirt gegen 276°. Durch Alkalien wird sie in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten, welcher weiter in  $CO_2$  und 2 Mol.  $CH_3.NH_2$  zerfällt.

Oxalursäure  $C_3H_4N_2O_4 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot CO \cdot CO_2H \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Ihre Salze

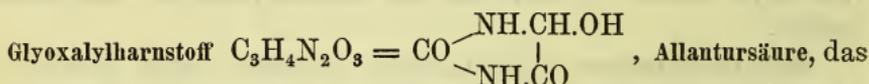
entstehen durch Einwirkung von Basen auf Parabansäure, sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich meist krystallinisch ab. Das Ammoniumsalz  $C_3H_3(NH_4)N_2O_4$  und das Silbersalz  $C_3H_3AgN_2O_4$  krystallisiren in glänzenden Nadeln. Die freie Oxalursäure wird aus ihren Salzen durch Mineralsäuren als schwerlösliches krystallinisches Pulver abgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure; beim Erhitzen mit  $POCl_3$  auf 200° wird sie wieder in Parabansäure übergeführt.

Ihr Aethylester  $C_3H_3(C_2H_5)N_2O_4$  entsteht aus dem Silbersalz mittelst Aethyljodid und ist synthetisch durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Harnstoff erhalten worden:



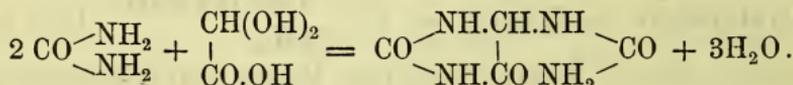
Er krystallisirt aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Versetzt man die wässerige Lösung mit Ammoniak und Silbernitrat, so wird parabansaures Silber gefällt.

Oxaluramid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Oxalan, entsteht aus Oxalursäureester beim Erhitzen mit Ammoniak, und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . Scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Harnstoff,  $\text{NH}_3$  und Oxalsäure.



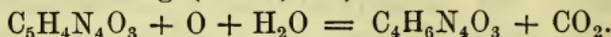
Ureid der Glyoxalsäure  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht aus Allantoïn beim Erwärmen mit Barytwasser oder  $\text{PbO}_2$  und durch Oxydation von Glycolylharnstoff (Hydantoïn, S. 378). Eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche amorphe Masse; bildet mit 1 Aeq. der Basen Salze. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser zerfällt er in Harnstoff und Glyoxalsäure, die sich weiter in Glycolsäure und Oxalsäure umsetzt (S. 343).

Ein Diureid der Glyoxalsäure ist das Allantoïn  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , das im Harne säugender Kälber, in der Allantoïssäure der Kühe und im menschlichen Harn nach dem Genuss von Gerbsäure vorkommt. Künstlich entsteht es beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit Harnstoff auf 100°:



In ähnlicher Weise entsteht aus Harnstoff und Brenztraubensäure der Körper  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$  (Pyvuril).

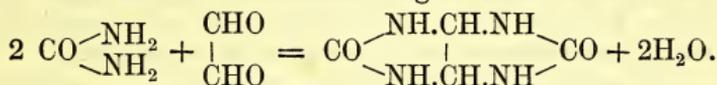
Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure mittelst  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , rothem Blutlaugensalz oder mit alkalischer Chamäleonlösung (Ber. 7, 227):



Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber in Alkalien zu Salzen. Ammoniakalische Silbernitratlösung fällt die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{AgN}_4\text{O}_3$  als weisses Pulver aus. Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt es sich in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Oxalsäure und Glycolylharnstoff (Hydantoïn).

Durch Natriumamalgam wird das Allantoin in Glycoluril  $C_4H_6N_4O_2$  verwandelt; kleine Octaëder, die in Wasser schwer löslich sind. Ammoniakalische Silberlösung fällt aus den Lösungen einen gelben Niederschlag von  $C_4H_4Ag_2N_4O_2$ . Beim Kochen mit Säuren zerfällt Glycoluril in Harnstoff und Hydantoin; beim Kochen mit Baryt in Harnstoff und Hydantoinensäure.

Isomer mit Glycoluril ist Acetylenharnstoff  $C_4H_6N_4O_2$ , der bei Einwirkung von Salzsäure auf die wässrige Lösung von Glyoxal und Harnstoff in weissen Nadeln abgeschieden wird:



Malonylharnstoff  $C_4H_4N_2O_3 = \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$  Barbitursäure entsteht aus Alloxantin (S. 425) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Synthetisch wird es durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit  $\text{POCl}_3$  auf  $100^\circ$  gebildet. Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Prismen und wird beim Kochen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff gespalten.

Im Malonylharnstoff kann ähnlich wie in der Malonsäure der Wasserstoff der Gruppe  $\text{CH}_2$  leicht durch Brom,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  ersetzt werden. Auch in seinen Salzen sind die Metalle an Kohlenstoff gebunden und können durch Alkyle vertreten werden (Ber. 14, 1643).

Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz  $C_4H_2Ag_2N_2O_3$  als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid Dimethylbarbitursäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$  gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt noch nicht bei  $200^\circ$  und sublimirt leicht. Beim Kochen mit Alkalien wird sie in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere  $\beta$ -Dimethylbarbitursäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$  entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst  $\text{POCl}_3$  und schmilzt bei  $123^\circ$ .

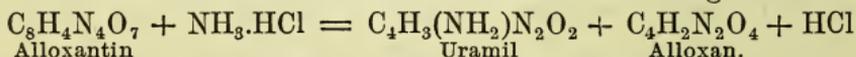
Durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitro-, Nitroso- und Amidobarbitursäure entsteht Dibrombarbitursäure  $C_4H_2Br_2N_2O_3 = \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CBr}_2$ , die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und in Blättchen oder Prismen kry-

stallisirt. Beim Kochen mit Wasser geht sie in Mesoxalylharnstoff (Alloxan) über. Durch Natriumamalgam oder HJ wird sie in Barbitursäure verwandelt, durch Schwefelwasserstoff in Tartronylharnstoff (Dialursäure).

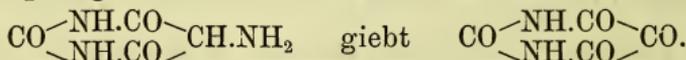
**Nitrobarbitursäure**  $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$ , **Dilitursäure**, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure, krystallisirt mit  $3H_2O$  in farblosen Blättchen oder Prismen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Sie vermag 3 Atome Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, bildet aber vorherrschend Salze mit nur 1 Aeq. der Metalle, die sehr beständig sind und durch Mineralsäuren meist nicht zerlegt werden.

**Nitrosobarbitursäure**  $C_4H_3(NO)N_2O_3$ , **Violursäure**, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Barbitursäure; aus der Lösung fällt man mit Baryumchlorid das rothe Baryumsalz und zerlegt letzteres mit Schwefelsäure. Die Violursäure krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in gelben rhombischen Octaëdern. Mit 1 Aeq. der Metalle bildet sie blau-, violett- und gelbgefärbte Salze. Das Kaliumsalz  $C_4H_2K(NO)N_2O_3 + 2H_2O$  krystallisirt in dunkelblauen Prismen und löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Essigsäures Eisenoxyd färbt die Lösung dunkelblau. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt die Violursäure in Harnstoff und Nitrosomalonsäure.

**Amidobarbitursäure**  $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$  (Uramil, Dialuramid, Murexan) entsteht durch Reduction von Nitro- und Nitrosobarbitursäure mit HJ-Säure, durch Kochen von Thionursäure mit Wasser und wird aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiaklösung erhalten:

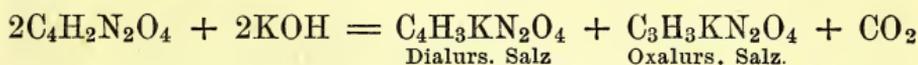


Das Alloxan bleibt in Lösung, während Uramil sich abscheidet. Es löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich an der Luft roth färben. Beim Kochen der Lösung in Ammoniak entsteht Murexid (S. 426). Durch salpetrige Säure wird Uramil in Alloxan verwandelt:



**Thionursäure**  $C_4H_5N_3SO_6 = CO \begin{array}{l} \diagup NH.CO \\ \diagdown NH.CO \end{array} C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown SO_3H \end{array}$ , Sulfamidobarbitursäure, entseht aus Nitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid. Ihr Ammoniumsalz  $C_4H_4(NH_4)N_3SO_6 + H_2O$  wird durch Kochen von Alloxan mit schwefliger Säure und Ammoniak erhalten und scheidet sich in glänzenden Schuppen ab. Die freie Thionursäure wird aus dem Bleisalz durch  $H_2S$  abgeschieden und bildet eine leicht lösliche krystallinische Masse. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Uramil.

**Tartronylharnstoff**  $C_4H_4N_2O_4 = CO \begin{array}{l} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CH.OH}$ , **Dialursäure**, das Ureid der Tartronsäure  $CH(OH)(CO_2H)_2$ , entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure und von Dibrombarbitursäure mit  $H_2S$ . Fügt man zu der wässerigen Lösung von Alloxan etwas CNH-Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während in der Lösung oxalursaures Kalium bleibt:



Die Dialursäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, reagirt stark sauer und bildet Salze mit 1 und 2 Aeq. der Metalle. An der Luft färbt sie sich roth, absorbirt Sauerstoff und geht in Alloxantin über:  $2C_4H_4N_2O_4 + O = C_8H_4N_4O_7 + 2H_2O$ .

**Mesoxalylharnstoff**  $C_4H_2N_2O_4 = CO \begin{array}{l} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{array} \text{CO}$ , **Alloxan**, das Ureid der Mesoxalsäure entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Alloxantin mit Salpetersäure oder Chlor und Brom.

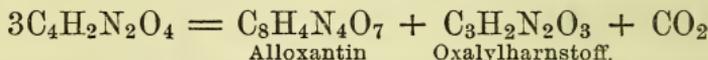
Zur Darstellung trägt man in kalte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 allmählich Harnsäure ein, so lange noch eine Reaction stattfindet und lässt einige Zeit stehen. Der ausgeschiedene Krystallbrei von Alloxan wird auf einem Asbestfilter abgesaugt, im Wasserbade bis zur Entfernung aller Salpetersäure erwärmt und dann aus Wasser umkrystallisirt; in der Mutterlauge findet sich Alloxantin.

Alloxantin wird mit conc. Salpetersäure (sp. Gew. 1,46) befeuchtet, einige Tage stehen gelassen bis zur völligen Umwandlung in Alloxan (eine Probe muss sich in kaltem Wasser leicht lösen) und letzteres wie angegeben gereinigt.

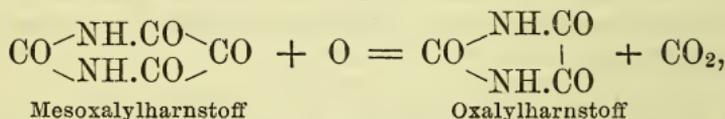
Das Alloxan krystallisirt aus warmem Wasser mit 4 Mol.  $H_2O$  in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von  $3H_2O$  verwittern; das letzte Molecül Wasser findet sich wie in der Mesoxalsäure fest gebunden (v. S. 399) und entweicht erst bei  $150^\circ$ . Aus einer heissen Lösung scheiden sich kleine beständige Krystalle mit  $1H_2O$  ab. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt stark sauer und besitzt einen unangenehmen Geschmack. Die

Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Eisenoxydulsalze färben die Lösung tief indigoblau. Fügt man zur wässerigen Lösung etwas CNH-Säure und Ammoniak, so zerfällt das Alloxan in  $\text{CO}_2$ , Dialursäure und Oxaluramid (S. 420), das sich als weisser Niederschlag abscheidet (Reaction auf Alloxan).

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure zu krystallinischen Verbindungen, wie  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_3\text{KH} + \text{H}_2\text{O}$ . Das reine Alloxan hält sich unverändert, bei Gegenwart von wenig Salpetersäure aber wird es in Alloxantin verwandelt. Durch Alkalien, Kalk oder Barytwasser wird es schon in der Kälte in Alloxansäure übergeführt. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich, schneller beim Kochen, in Alloxantin, Parabansäure und  $\text{CO}_2$ :



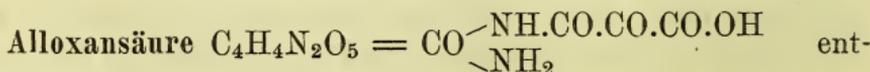
Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu Parabansäure und  $\text{CO}_2$  oxydirt:



indem der Rest der Mesoxalsäure, ähnlich wie die freie Säure, leicht eine CO-Gruppe unter Bildung von Oxalyl abspaltet.

Durch Reductionsmittel, wie HJ-Säure, wird das Alloxan in der Kälte in Alloxantin, beim Erwärmen aber in Tartronylharnstoff (Dialursäure) übergeführt.

Dimethylalloxan  $\text{CO}(\text{N} \cdot \text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{O}_3$  entsteht durch Einwirkung von wässrigem Chlor ( $\text{HCl}$ -Säure und  $\text{KClO}_3$ ) auf Thein und durch vorsichtige Oxydation von Tetramethylalloxantin mit Salpetersäure; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt es als ein nicht krystallisirbarer Syrup. Es zeigt alle Reactionen des Alloxans. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  wird es zu Tetramethylalloxantin reducirt. Durch energische Oxydation bildet es Dimethyloxalylharnstoff (S. 419).



steht aus Alloxan durch Aufnahme von Wasser bei der Einwirkung von Basen in der Kälte. Fügt man zu der warmen

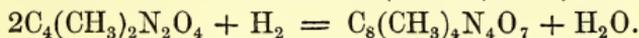
Lösung von Alloxan Barytwasser, so lange der zunächst entstehende Niederschlag sich beim Schütteln noch auflöst, so scheidet sich beim Erkalten alloxansaures Baryum  $C_4H_2BaN_2O_5 + 4H_2O$  in feinen Nadeln aus. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten bei  $30-40^\circ$  gewinnt man die freie Alloxansäure als eine strahlig krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Sie reagirt stark sauer, löst Zink auf und stellt eine zweibasische Säure dar, indem der Wasserstoff der Carboxyl- als auch der Imidgruppe durch Metalle ersetzbar ist (s. S. 403). Beim Kochen der Salze mit Wasser zerfallen sie in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure.

Durch Zusammentritt von 2 Mol. der Ureide der Dicarbonsäuren deriviren die Körper: Oxalantin, Alloxantin, Hydurilsäure und Purpursäure, welche man auch als Diureide bezeichnet.

Oxalantin  $C_6H_6N_4O_6$ , Leucotursäure, entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Oxalylharnstoff:  $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$  und wird aus dem Zinksalz durch  $H_2S$  abgeschieden. Es bildet in Wasser schwer lösliche Krystallkrusten und reducirt ammoniakalische Lösungen von Silber und Quecksilber.

Alloxantin  $C_8H_4N_4O_7$  entsteht aus Alloxan durch Reduction mit  $SnCl_2$ , Zink und Salzsäure, oder  $H_2S$  in der Kälte:  $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$ ; ferner beim Mischen der Lösungen von Alloxan und Dialursäure:  $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_4 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$ . Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure (Ann. 147, 367). Es krystallisirt aus heissem Wasser mit  $3H_2O$  in kleinen harten Prismen und färbt sich in  $NH_3$ -haltiger Luft roth. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau gefärbt und giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen in ein Gemenge der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure verwandelt wird.

Tetramethylalloxantin  $C_8(CH_3)_4N_4O_7 = C_{12}H_{12}N_4O_7$ , Amalinsäure, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlorwasser auf Thein, oder leichter durch Reduction von Dimethylalloxan (S. 424) mittelst Schwefelwasserstoff (Ber. 14, 1912):

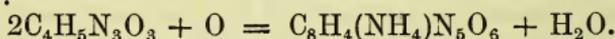


Es bildet farblose, schwer lösliche Krystalle und färbt die Haut roth; durch Alkalien und Barytwasser wird es veilchenblau gefärbt. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure wird es wieder in Dimethylalloxan übergeführt; durch energischere Oxydation entsteht Dimethylparabansäure.

**Hydurilsäure**  $C_8H_6N_4O_6$ . Ihr Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf  $150^\circ$ , und wird durch Erhitzen von wasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin auf  $170^\circ$  gewonnen; durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser mit  $2H_2O$  in kleinen Prismen und stellt eine zweibasische Säure dar. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure oder ihrer Salze dunkelgrün. Durch gew. Salpetersäure wird sie in Nitro- und Nitrosobarbitursäure gespalten; durch rauchende Salpetersäure wird Alloxan gebildet.

**Purpursäure**  $C_8H_5N_5O_6$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren sogleich in Alloxan und Uramil zerfällt. Ihr Ammoniumsalz  $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$  stellt das als Farbstoff angewandte Murexid dar. Dasselbe entsteht: beim Erhitzen von Alloxantin auf  $100^\circ$  in Ammoniakgas; beim Mengen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil:  $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_5N_3O_3 + NH_3 = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ ; beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergießen des Rückstandes mit Ammoniak (Murexidreaction). Am leichtesten gewinnt man es aus Uramil (Amidobarbitursäure) (S. 422).

Man löst Uramil (4 Th.) in verdünntem Ammoniak, fügt Quecksilberoxyd (3 Th.) hinzu und erhitzt zum Kochen, wobei Quecksilber ausgeschieden wird und die Lösung sich dunkelroth färbt:



Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Murexid ab.

Das Murexid krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in vierseitigen Tafeln oder Prismen von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Kalilauge löst es sich mit dunkelblauer Farbe; beim Kochen wird die Lösung unter Entwicklung von  $NH_3$  entfärbt.

**Harnsäure**  $C_5H_4N_4O_3$  findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Carnivoren, während die Herbivoren meist Hippursäure abscheiden; ferner in den Excrementen

der Vögel, Schlangen und Insecten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus; in krankhaften Zuständen geschieht das auch im Organismus (Bildung von Harnsteinen und Gelenkconcretionen).

Am leichtesten gewinnt man die Harnsäure aus Guano und Schlangenexcrementen. Man kocht Guano mit heisser Boraxlösung (1 Th. Borax auf 120 Th. Wasser) und fällt aus dem Filtrate die Harnsäure durch Salzsäure. Oder man löst Guano, aus welchem durch verdünnte Salzsäure die Phosphate ausgezogen sind, in conc. Schwefelsäure (im gleichen Gewicht) beim Erwärmen und fällt die Harnsäure durch Eingiessen der Lösung in Wasser (12—15 Vol.). Zur Reinigung der gefärbten Harnsäure löst man sie in Kalilauge und leitet Kohlendioxyd ein, wodurch harnsaurer Kalium gefällt wird, aus welchem man mittelst Salzsäure die Harnsäure abscheidet.

Oder man kocht Schlangenexcremente (harnsaurer Ammoniak) mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bis die Ammoniakentwicklung aufgehört, filtrirt die heisse Lösung und giesst das Filtrat in verdünnte Salzsäure.

Die Harnsäure wird aus ihren Salzen als weisses glänzendes Pulver gefällt, das aus kleinen Krystallschuppen besteht. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; 1 Th. braucht zur Lösung 15000 Th. Wasser von 20°, 1800 Th. von 100°. Anwesenheit von Salzen, wie Natriumphosphat und Borax, erhöht sehr die Löslichkeit. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder ausgefällt. Dampft man Harnsäure mit etwas Salpetersäure zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird (Murexidreaction, S. 426). Beim Erhitzen zerfällt die Harnsäure in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Harnstoff und Cyanursäure.

Die Harnsäure verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, bildet aber vorherrschend Salze mit nur 1 Aeq. der Metalle. Die secundären Salze der Alkalien entstehen beim Lösen der primären Salze oder der freien Säure in Kali- und Natronlauge, reagiren stark alkalisch und werden durch  $\text{CO}_2$  wie auch durch Wasser in primäre Salze zerlegt; leitet man durch die alkalische Lösung Kohlendioxyd, so werden die primären Salze gefällt. Mit den Alkalicarbonaten bildet die Harnsäure nur primäre Salze.

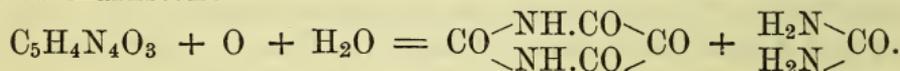
Das Dikaliumsalz  $C_5H_2K_2N_4O_3$  scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in feinen Nadeln aus; löst sich in 40 Th. Wasser bei gew. Temperatur, leicht in Kalilauge. Das primäre Salz  $C_5H_3KN_4O_3$  wird aus dem Dikaliumsalz als Gallerte gefällt, die bald pulverig wird, und ist in 800 Th. Wasser von  $20^\circ$  löslich. Das primäre Natriumsalz ist noch schwerer löslich. Das primäre Ammoniumsalz  $C_6H_3(NH_4)N_4O_3$  wird aus den Lösungen der andern Salze durch Salmiak als sehr schwer lösliches Pulver gefällt.

Methylharnsäure  $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$  entsteht aus primärem harnsaurem Blei beim Erhitzen mit Methyljodid und Aether auf  $160^\circ$  und bildet in Wasser sehr schwer lösliche kleine Krystalle. Mit conc. Salzsäure auf  $170^\circ$  erhitzt, zerfällt sie in  $NH_4$ ,  $CO_2$ , Methylamin und Glycocoll.

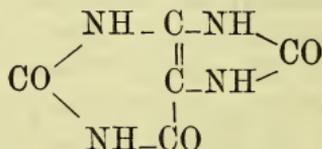
Dimethylharnsäure  $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$ , aus dem secundären Bleisalz, krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, das erst bei  $160^\circ$  entweicht, und giebt dieselben Zersetzungsproducte (aber 2 Mol. Methylamin).

Beide Säuren vermögen primäre und secundäre Salze zu bilden, die denen der Harnsäure sich ganz analog verhalten.

Durch gemässigte Oxydation, bei der Einwirkung kalter Salpetersäure, zerfällt die Harnsäure in Mesoxalylharnstoff und Harnstoff:



Ihre Structur entspricht wahrscheinlich der Formel:



Die Existenz von 4 Imidgruppen NH veranschaulicht die Fähigkeit der Harnsäure und der Dimethylharnsäure mit 1 und 2 Aeq. der Metalle salzartige Verbindungen zu bilden.

In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Sarkin, Xanthin und Carnin, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Sie finden sich im thierischen Organismus und sind gleich der Harnsäure Produkte des regressiven Stoffwechsels. Xanthin und Sarkin können aus der Harnsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam gebildet werden.

Guanin  $C_5H_5N_5O$  findet sich in der Pancreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano.

Zur Gewinnung kocht man Guano mehrmals mit Kalkmilch aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr braun gefärbt wird, wodurch Farbstoffe und einige Säuren entzogen werden; im Rückstande bleibt vorherrschend Harnsäure und Guanin. Man kocht denselben mit Sodalösung, filtrirt, fügt essigsäures Natrium hinzu und säuert stark mit Salzsäure an, wodurch Guanin mit etwas Harnsäure gefällt wird. Den Niederschlag löst man in kochender Salzsäure und fällt das Guanin mittelst Ammoniak.

Das Guanin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches amorphes Pulver. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen, wie  $C_5H_5N_5O \cdot 2HCl$ . Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von  $C_5H_5N_5O \cdot NO_3Ag$ .

Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und  $CO_2$  zerlegt.

Xanthin  $C_5H_4N_4O_2$  findet sich in geringer Menge in vielen thierischen Secreten, so im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin und von Natriumamalgam auf Harnsäure. Es bildet eine weisse amorphe Masse, die in kochendem Wasser etwas löslich ist und mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht. Es löst sich leicht in kochendem Ammoniak; aus der Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung  $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$ .

Sarkin  $C_5H_4N_4O$ , Hypoxanthin, begleitet fast stets das Xanthin im thierischen Organismus, von welchem es sich besonders durch die Schwerlöslichkeit des  $HCl$ -Salzes unterscheidet. Es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und löst sich in Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung  $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$ .

Carnin  $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$  ist im Fleischextracte aufgefunden worden. Es ist ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver und bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung. Durch Bromwasser oder Salpetersäure entsteht aus ihm Sarkin.

In naher Beziehung zu den vorstehenden Thiersubstanzen stehen die zwei Pflanzenstoffe Theobromin und Thein, welche ihres basischen Charakters wegen auch zu den Pflanzenalkaloiden gezählt werden.

**Theobromin**  $C_7H_8N_4O_2$ , der empirischen Formel nach dem Carnin sehr nahe stehend, findet sich in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*).

Zur Darstellung kocht man zerkleinerte Cacaobohnen mit Wasser aus, fällt aus der Lösung durch basisches Bleiacetat Gerbsäure und andere Substanzen, und leitet in das Filtrat  $H_2S$ , um alles Blei abzuscheiden. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand das Theobromin durch Alkohol ausgezogen.

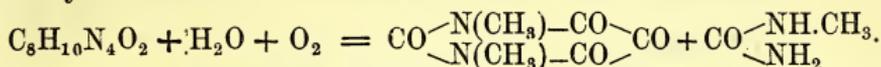
Das Theobromin bildet ein krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack, das auch in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist; in Ammoniak löst es sich ziemlich leicht. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Es reagirt neutral, löst sich aber in Säuren zu krystallinischen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat bei längerem Kochen die Verbindung  $C_7H_7AgN_4O_2$  als krystallinischer Niederschlag gefällt, welche beim Erhitzen mit Methyljodid in Methyltheobromin  $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$  i. e. Thein übergeführt wird.

Thein, Caffein,  $C_8H_{10}N_4O_2$  findet sich in den Blättern und Bohnen des Caffeebaumes ( $1\frac{1}{2}\%$ ), im Thee (2—4%), im Paraguay-Thee (von *Ilex paraguayensis*) und in der Guarana (gegen 5%) — reiner in der aus den Früchten von *Paullinia sorbilis* gewonnenen Masse. Man gewinnt aus diesen Substanzen das Thein in ganz ähnlicher Weise wie das Theobromin.

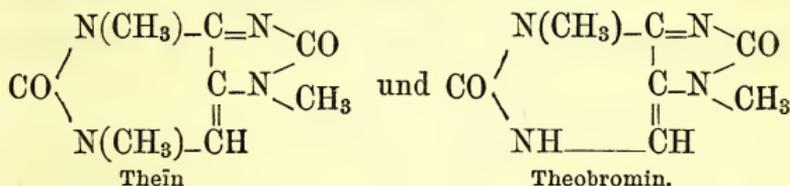
Das Thein krystallirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in langen seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Bei  $100^\circ$  verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei  $225^\circ$  und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt einen schwach bitterm Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren Salze, die durch Wasser leicht zerlegt werden. Verdampft man die Lösung von wenig Thein in Chlorwasser, so hinterbleibt ein rothbrauner Fleck, der sich in Ammoniakwasser mit schön violettrother Farbe löst.

Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das Thein zunächst in  $CO_2$  und Caffeidin  $C_7H_{12}N_4O$ , eine leicht lösliche starke Base, welche durch längeres Kochen in  $NH_3$ , Methylamin, Ameisensäure und Methylglycocoll (Sarkosin) gespalten wird. Durch Einwirkung von wässrigem Chlor zerfällt das Thein

in Dimethylmesoxalylharnstoff (Dimethylalloxan, S. 424) und Methylharnstoff:



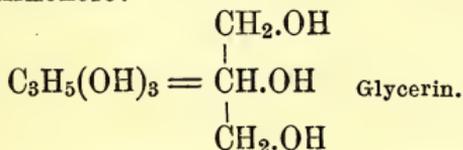
Durch energischere Einwirkung von Chlor entsteht Dimethylparabansäure. In ähnlicher Weise wird das Thein beim Kochen mit Chromsäuremischung in  $2\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  und Dimethylparabansäure zerlegt, während aus Theobromin Methylparabansäure gebildet wird (Ber. 14, 897). Diesen Umsetzungen entsprechend sind Thein und Theobromin als Diureide der Mesoxalsäure aufzufassen und besitzen wahrscheinlich die folgenden Structurformeln (v. Ber. 14, 1914), nach welchen sie in sehr naher Beziehung zur Harnsäure stehen:



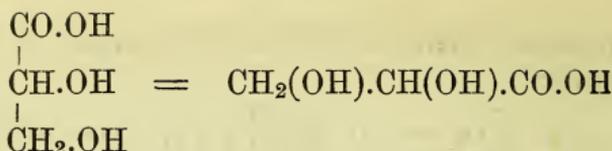
## Dreiwertlige Verbindungen.

Die dreiwertigen Verbindungen leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ganz in derselben Weise ab, wie die einwertigen und zweiwertigen Verbindungen, indem drei Wasserstoffatome durch drei einwertige Gruppen ersetzt werden. Ihre Bildungs- und Umwandlungsweisen sind denen der ersteren ganz analog.

Durch Eintritt von drei Hydroxylgruppen deriviren die dreiwertigen Alkohole:

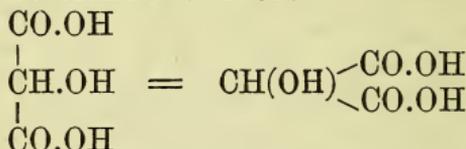


Durch Umwandlung einer primären Alkoholgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  in die Carboxylgruppe  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  entstehen die dreiwertigen, einbasischen Säuren, welche noch zwei alkoholische Hydroxyle enthalten und auch als Dioxy-monocarbonsäuren bezeichnet werden:



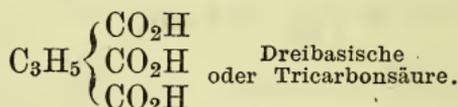
Dreiwertthige einbasische Säure  
Glycerinsäure oder Dioxypropionsäure.

Die dreiwertthigen zweibasischen Säuren enthalten 2 Carboxylgruppen und 1 Alkoholgruppe, und können auch als Oxydicarbonsäuren bezeichnet werden:



Dreiwertthige zweibasische Säure  
Tartronsäure oder Oxymalonsäure.

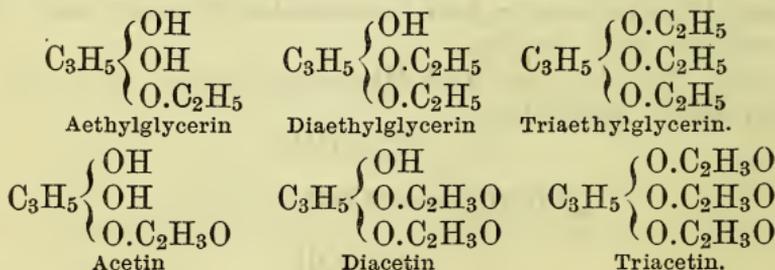
Die dreibasischen Säuren endlich enthalten drei Carboxyle:



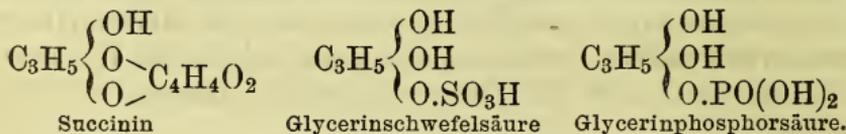
An die dreiwertthigen Alkohole und Säuren reihen sich weiter, wie an die ein- und zweiwertthigen, zahlreiche Derivate.

### Dreiwertthige Alkohole.

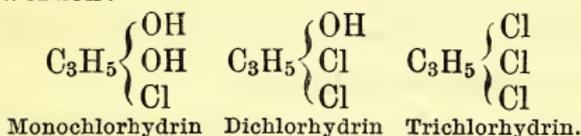
In den dreiwertthigen Alkoholen können drei Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt werden, unter Bildung von Aethern und Estern:



Aehnliche Ester entstehen auch mit mehrbasischen Säuren:

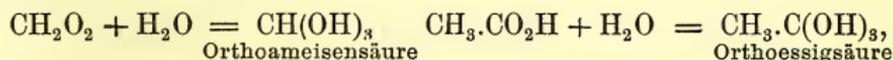


Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren können auch als Substitutionsproducte von zwei- und einwerthigen Alkoholen aufgefasst werden:



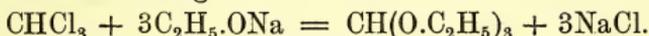
Das erste Glied der dreiwerthigen Alkohole ist das sog. Glycerin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . Niedere Homologe vermögen nicht zu existiren, da im Allgemeinen ein C-Atom nur eine Hydroxylgruppe in der Weise fest zu binden vermag, dass in ihr der Wasserstoff eines ferneren Austausches fähig ist. Dagegen bestehen Aether- und Esterderivate von Trihydroxylverbindungen mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff (v. S. 303).

Als Trihydroxylverbindungen lassen sich einige Hydrate der Fettsäuren auffassen, welche zuweilen einen constanten Siedepunkt besitzen (vgl. Ameisensäure); man nennt dieselben daher auch Orthosäuren:



ähnlich wie das Hydrat der Salpetersäure  $\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}(\text{OH})_3$  als Orthosalpetersäure bezeichnet wird.

Orthoameisensäureester  $\text{CH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$ , Formyltriaethylester, entsteht beim Erhitzen von Chloroform  $\text{CHCl}_3$  mit Natriumaethylat in alkoholischer Lösung:



Er bildet eine in Wasser unlösliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 146° siedet. Beim Erhitzen mit Eisessig zerfällt er in Ameisensäure- und Essigsäure-aethylester.

Formyltrisulfosäure  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$  entsteht beim Erwärmen von Chlorpikrin  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$  mit Natriumsulfit in concentrirter wässriger Lösung, und beim Erhitzen des Calciumsalzes der Methylsulfosäure (S. 144) mit rauchender Schwefelsäure. Gleich allen Sulfosäuren ist die Formylsulfosäure sehr beständig und wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt.

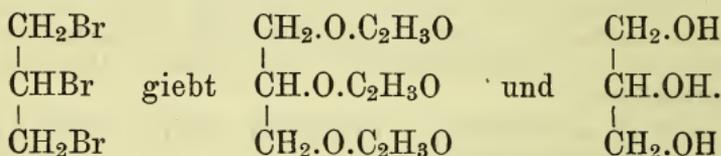
Orthoessigsäureester  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$ , Acetyl-triaethylester, entsteht beim Erwärmen von  $\alpha$ -Trichloräthan  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  mit Natriumaethylat in aetherischer Lösung. Er siedet bei 142° und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Essigsäure und Alkohol.

Eine mit ihm isomere Verbindung ist der

Aethenyltriaethylester  $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ , welcher aus Chloracetal  
 $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erhalten wird und bei  $168^\circ$  siedet.

**Glycerin**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

Das Glycerin bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung von Zucker. Man gewinnt es ausschliesslich aus den Fetten und fetten Oelen, welche esterartige Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren darstellen (S.441). Beim Verseifen der Fette mittelst Basen oder Schwefelsäure zerfallen dieselben, wie alle Ester, in Fettsäuren und den Alkohol — das Glycerin. Synthetisch erhält man das Glycerin aus Tribromallyl (S. 89), indem man letzteres mittelst essigsauerm Silber in Glycerin-essigsureester überführt und dann den Ester durch Kochen mit Alkalien verseift:



Aehnlich ist das Glycerin auch aus Glyceryltrichlorid (aus Propylenchlorid) durch Erhitzen desselben mit Wasser auf  $170^\circ$  erhalten worden.

Zur Darstellung des Glycerins aus den Fetten (namentlich Olivenöl) wurden dieselben fruhier durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser verseift. Die wässerige Lösung des gebildeten Glycerins wird von dem unlöslichen Bleisalz der Fettsäuren (dem Bleipflaster S. 225) getrennt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Bleioxyd befreit, und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt.

Gegenwärtig gewinnt man das Glycerin im Grossen bei der Stearinsurefabrikation, indem man die Fette durch überhitzten Wasserdampf verseift, wobei dieselben direct in Glycerin und Fettsäuren zerfallen. In den meisten Stearinsurefabriken werden die Fette durch Schwefelsäure verseift. Das Glycerin findet sich dann in der wässerigen Lösung als Glycerinschwefelsure (S. 436) gelöst. Um aus derselben das Glycerin abzuschneiden, kocht man die Lösung mit Kalk, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Kalk ab, dampft die Lösung ein und destillirt mit überhitztem Wasserdampf. Zur vollständigen Reinigung wird das Glycerin nochmals im luftverdünnten Raum destillirt.

Das wasserfreie Glycerin bildet einen dicken farblosen Syrup, vom sp. Gew. 1,27. Unter gewissen Bedingungen erstarrt es zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei  $+ 17^{\circ}$  schmilzt. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt bei  $290^{\circ}$  (corrigirt); bei geringerem Luftdruck und mit überhitztem Dampf destillirt es ganz unverändert. Es besitzt einen rein süssen Geschmack, daher der Name Oelsüss oder Glycerin. An der Luft absorbirt es sehr energisch Wasser und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen wahrscheinlich den Alkoholaten (S. 113) ähnliche Metallverbindungen bildet.

Beim Destilliren mit wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, wird das Glycerin in Wasser und Acrolein (S. 193) zerlegt. Ein gleiche Zersetzung erleidet es theilweise beim raschen Destilliren für sich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Ameisensäure. Durch Platinschwarz oder verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure und Tartronsäure oxydirt; zugleich entstehen bei energischerer Oxydation Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure und andere Säuren. Durch Einwirkung von Jodphosphor oder Jodwasserstoffsäure werden Allyljodid, Isopropyljodid und Propylen gebildet (vergl. S. 79 und 82). Bei Gegenwart von Hefe erleidet es bei  $20-30^{\circ}$  eine Gährung, wobei Propionsäure gebildet wird.

Salpetersäure-glycerinester  $C_3H_5(O.NO_2)_3$ , gewöhnlich Nitroglycerin genannt (vgl. S. 314) wird durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin erhalten. Man fügt Glycerin tropfenweise zu einem gut gekühlten Gemenge gleicher Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch löst, giesst die Lösung in Wasser, trennt das als schweres Oel ausgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalcium.

Das Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel vom sp. Gew. 1,6, das bei  $-20^{\circ}$  krystallinisch erstarrt. Es schmeckt süsslich und wirkt innerlich eingenommen giftig. In Wasser ist es unlöslich, schwer in kaltem Alkohol; in Holzgeist und Aether löst es sich leicht. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss explodirt es sehr

heftig (Nobels Sprengöl); mit Kieselguhr gemengt bildet es den Dynamit.

Durch Einwirkung der Alkalien wird Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zerlegt; durch Schwefelammonium wird ebenfalls Glycerin regenerirt. Beide Reactionen zeigen, dass das Nitroglycerin kein Nitrokörper ist, sondern einen Salpetersäure-ester darstellt.

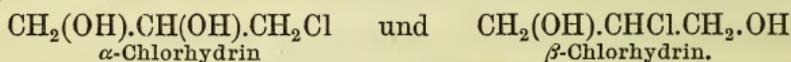
Ein wahres Nitroglyceryl  $C_3H_5(NO_2)_3$  ist durch Einwirkung von Silbernitrit auf Glycerylbromid  $C_3H_5Br_3$  erhalten worden (vgl. S. 91). Es bildet ein gegen  $200^\circ$  siedendes Oel.

Glycerinschwefelsäure  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.SO_3H \end{array} \right.$  wird durch Mengen von Glycerin (1 Th.) mit Schwefelsäure (1 Th.) erhalten. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure wird beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zersetzt. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich; das Calciumsalz ist krystallinisch.

Glycerinphosphorsäure  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.PO_3H_2 \end{array} \right.$  findet sich in Verbindung mit Fettsäuren und Cholin als Lecithin (siehe dieses) im Eidotter, im Gehirn, in der Galle und im Nervengewebe. Sie bildet sich beim Mengen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Die freie Säure bildet einen zähen Syrup und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. der Metalle bildet sie leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; beim Kochen der Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus.

#### Haloïdester des Glycerins.

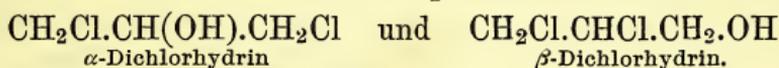
Monochlorhydrine  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ Cl \end{array} \right.$ . Es sind deren zwei Isomere möglich :



$\alpha$ -Chlorhydrin entsteht neben wenig  $\beta$ -Chlorhydrin beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf  $100^\circ$  und wird am besten aus Epichlorhydrin (S. 438) durch Erhitzen mit Wasser (1 Mol.) auf  $120^\circ$  gewonnen (Ber. 13, 457). Eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung gegen  $215^\circ$  siedet. Durch Natriumamalgam wird es in Propylenglycol verwandelt; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht  $\beta$ -Chlormilchsäure.

$\beta$ -Chlorhydrin wird aus Allylalkohol  $CH_2:CH.CH_2.OH$  durch Addition von unterchloriger Säure erhalten und bildet eine gegen  $230^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Dichlorhydrine  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ Cl_2 \end{array} \right.$  (Dichlorpropylalkohole):



$\alpha$ -Dichlorhydrin entsteht aus Glycerin bei der Einwirkung von HCl oder Schwefelchlorür. In ganz reinem Zustande gewinnt man es aus Epichlorhydrin (S. 438) durch Schütteln mit conc. Salzsäure.

Zur Darstellung sättigt man ein Gemenge von Glycerin (3 Th.) und Eisessig (2 Th.) mit HCl-Gas, indem man die Absorption zuletzt durch Erhitzen befördert. Das stark rauchende Product wird mit Sodalösung gewaschen und das ausgeschiedene Oel destillirt. Der von 160—200° siedende Antheil enthält neben  $\alpha$ -Dichlorhydrin noch Acetochlorhydrin, von welchem ersteres durch Destillation nur schwierig zu trennen ist (Ann. 208, 361). Man stellt daher zunächst aus dem rohen Dichlorhydrin Epichlorhydrin dar, indem man die bei 170—180° siedende Fraction allmählich mit gepulvertem Aetznatron versetzt, so dass die Temperatur nicht über 130° steigt. Das gebildete Epichlorhydrin wird dann abdestillirt (vgl. Ber. 10, 557) und durch Schütteln mit conc. Salzsäure in  $\alpha$ -Dichlorhydrin verwandelt. Ueber ein Verfahren zur Darstellung von Dichlorhydrin mittelst Schwefelchlorür s. Ann. 168, 43.

Das  $\alpha$ -Dichlorhydrin bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,367 bei 19°, die bei 171—172° siedet. Löst sich wenig in Wasser (in 9 Th. von 19°), leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol. Durch Chromsäuremischung wird es zu  $\beta$ -Dichloraceton (S. 198) und Chloressigsäure oxydirt.

Lässt man auf  $\alpha$ -Dichlorhydrin in aetherischer Lösung Natrium einwirken, so entsteht nicht, wie zu erwarten, Trimethylenalkohol  $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} CH.OH$ , sondern durch moleculare Umlagerung Allylalkohol (vgl. S. 86).

$\beta$ -Dichlorhydrin  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ , Allylalkoholchlorid entsteht durch Addition von Chlor zu Allylalkohol (S. 123), und von unterchloriger Säure zu Allylchlorid. Es siedet bei 182—183°; sp. Gew. 1,379 bei 0°. Durch Natrium wird es in Allylalkohol übergeführt; durch HJ-Säure ent-

steht Isopropyljodid. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure oxydirt.

Durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat werden beide Dichlorhydrine in Epichlorhydrine übergeführt.

Trichlorhydrin  $C_3H_5Cl_3$  entsteht durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf die beiden Dichlorhydrine und ist schon als Glyceriltrichlorid S. 89 beschrieben worden.

Monobromhydrin  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH) \\ Br \end{array} \right\}_2$  durch Einwirkung von  $HBr$  auf Glycerin erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit, die im luftleeren Raum bei  $180^\circ$  siedet.

$\alpha$ -Dibromhydrin  $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$ , Dibromisopropylalkohol, aus Glycerin und  $HBr$ , ist eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $219^\circ$  siedet; sp. Gew. 2,11 bei  $18^\circ$ .

$\beta$ -Dibromhydrin  $CH_2Br.CHBr.CH_2OH$  (Allylalkoholbromid), aus Allylalkohol und Brom, siedet bei  $212-214^\circ$ .

Das Tribromhydrin  $C_3H_5Br_3$  ist als Glyceryltribromid S. 89 beschrieben worden.

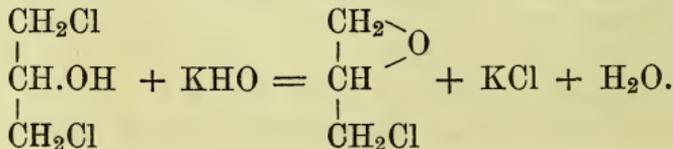
Monojodhydrin  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH) \\ J \end{array} \right\}_2$  entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit  $HJ$  auf  $100^\circ$  und bildet eine dicke Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,783.

$\alpha$ -Dijodhydrin  $CH_2J.CH(OH).CH_2J$  wird durch Erhitzen von  $\alpha$ -Dichlorhydrin mit wässriger Jodkaliumlösung erhalten. Es ist ein dickes Oel vom sp. Gew. 2,4, das bei  $-15^\circ$  krystallinisch erstarrt.

### Glycidverbindungen.

Unter diesem Namen begreift man einige aus Glycerinderivaten durch Austritt von  $H_2O$  oder  $HCl$  entstehende Verbindungen, welche umgekehrt leicht wieder in Glycerinderivate übergeführt werden können.

Epichlorhydrin  $C_3H_5OCl$  (salzsaurer Glycidaether), isomer mit Monochloraceton, entsteht aus den beiden Dichlorhydrinen durch Einwirkung von Aetzkali oder Natron (v. S. 437) ähnlich der Bildung von Aethylenoxyd aus Glycolchlorhydrin, (S. 311):

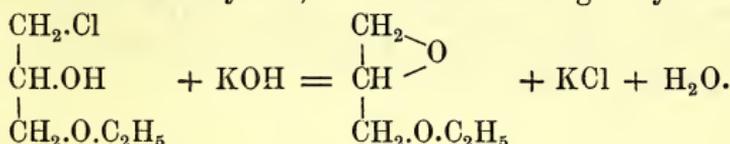


Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 117° siedet; sp. Gew. 1,203 bei 0°. Es riecht nach Chloroform und besitzt einen brennend süßlichen Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit conc. Salzsäure verbindet es sich zu  $\alpha$ -Dichlorhydrin. Durch  $\text{PCl}_5$  wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf 180° geht es in Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu  $\beta$ -Chlormilchsäure oxydirt.

Aehnlich dem Aethylenoxyd vereinigt sich das Epichlorhydrin mit Natriumbisulfit; ferner mit  $\text{CNH}$  zu dem Oxycyanide  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{matrix}$ , aus welchem durch Salzsäure eine Säure gebildet wird. Durch Einwirkung von Cyankalium entsteht aus Epichlorhydrin das Epicyanhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.CN}$ , das glänzende Krystalle bildet, bei 162,3° schmilzt und durch Salzsäure in Epihydrincarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.CO}_2\text{H}$  (vgl. Ber. 14, 460) übergeführt wird.

Beim Erwärmen von Epichlorhydrin mit Alkoholen entstehen

Aether des Chlorhydrins, z. B.  $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \\ \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Destillirt man diese Aether mit Kalihydrat, so entstehen die sog. Glycidaether



Aethylglycidaether  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.O.C}_2\text{H}_5$  (Epiäthylin) siedet bei 126—130°; Amylglycidaether  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.O.C}_5\text{H}_{11}$  bei 188°.

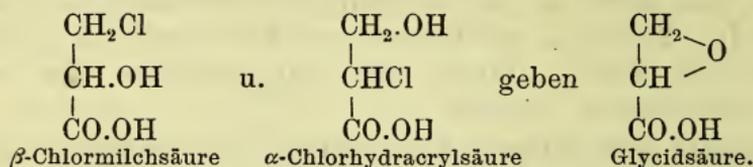
Essigsäure-glycidester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.O.C}_2\text{H}_3\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreiem essigsäurem Kalium; und bildet eine bei 168—169° siedende Flüssigkeit.

Epihydrinalkohol  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.OH}$ , Glycid genannt, entsteht aus Essigsäure-glycidester in aetherischer Lösung durch Einwirkung von Aetznatron oder Baryumhydrat. Eine gegen 162° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist; spec. Gew. 1,165 bei 0°. Aehnlich dem isomeren Acetylcarbinol (S. 259) reducirt der Epihydrinalkohol, wie auch der Essigsäureester, ammoniak. Silberlösung schon bei gew. Temperatur.

Erhitzt man Epichlorhydrin mit essigsäurem Natrium und absol. Alkohol, so verläuft die Reaction nach der Gleichung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_5\text{O.OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$ ; das zunächst entstandene Glycid condensirt sich aber weiter zu

Polyglyciden, namentlich Diglycid ( $C_3H_5O.OH$ )<sub>2</sub>, das bei 250 ° siedet (vgl. S. 443).

Epihydrinsäure  $C_3H_4O_3$  oder Glycidsäure, eine Oxyd- oder Anhydridsäure, entsteht (ähnlich dem Epichlorhydrin) aus  $\beta$ -Chlormilchsäure und aus  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure bei der Einwirkung mit alkoh. Kali oder Natron:



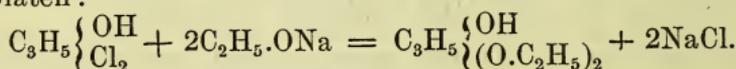
Aus ihren Salzen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet die Glycidsäure eine bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen verflüchtigt und sehr stechend riecht. Ihr Kaliumsalz  $C_3H_4KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  bildet warzige Krystallaggregate. Durch Eisensulfatlösung werden die freie Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt (Unterschied von der isomeren Brenzweinsäure). Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich die Glycidsäure (ähnlich dem Epichlorhydrin) zu  $\beta$ -Halogenmilchsäuren, mit Wasser beim Erwärmen zu Glycerinsäure.

Epibromhydrin  $C_3H_5OBr$ , aus den Dibromhydrinen, ist dem Epichlorhydrin ganz ähnlich und siedet bei 130—140 °.

Epijodhydrin  $C_3H_5OJ$ , durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Jodkaliumlösung, siedet gegen 160 °.

#### Alkoholaether des Glycerins.

Gemischte Aether des Glycerins mit Alkoholradicalen (S.125) entstehen beim Erhitzen der Mono- und Dichlorhydrine mit Natriumalkoholaten:



Monoaethylin  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.C_2H_5 \end{array} \right.$  ist in Wasser löslich und siedet bei 230 °. Diaethylin  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (O.C_2H_5)_2 \end{array} \right.$  ist in Wasser schwer löslich, riecht pfeffermünzartig und siedet bei 191 °; sp. Gew. 0,92. Lässt man auf die Natriumverbindung des Diaethylins Aethyljodid einwirken, so entsteht das Triaethylin  $C_3H_5(O.C_2H_5)_3$ , eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 185 ° siedet.

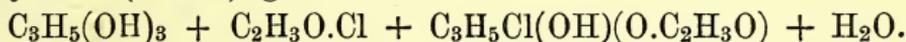
Der Monoallylaether  $C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.C_3H_5 \end{array} \right.$ , Allylin, entsteht durch

Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und findet sich (neben Glycerinaether) im Rückstande bei der Bereitung von Allylalkohol (vgl. S. 122). Er bildet eine dicke Flüssigkeit, die bei 225—240° siedet.

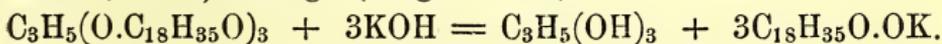
Als Glycerinaether ( $C_3H_5$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist eine Verbindung  $C_6H_{10}O_3$  bezeichnet worden, die sich neben Allylin vorfindet und bei 169—172° siedet (vgl. Ber. 14, 1946 u. 2270).

### Säureester des Glycerins.

Im Glycerin können 1, 2 und 3 Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt werden, wodurch die sog. Mono-, Di- und Triglyceride entstehen. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Fettsäuren auf 100—300°, während bei Einwirkung der Säurechloride auf Glycerin Ester der Chlorhydrine (S. 436) gebildet werden:



Durch Erhitzen mit Alkalien, mit Kalkhydrat oder mit Bleioxyd werden alle Säureglyceride in Glycerin und fettsaure Salze (Seifen) zerlegt (vergl. S. 225):



Durch conc. Schwefelsäure werden sie in die freien Säuren und in Glycerinschwefelsäure (S. 436) gespalten.

Der Monoameisensäure-ester  $C_3H_5\left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.CHO \end{array} \right.$  Monoformin, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (vgl. S. 122). Er destillirt gegen 200°, unter theilweiser Zersetzung in Allylalkohol, CO<sub>2</sub> und Wasser; im Vacuum destillirt er unzersetzt.

Monoacetin  $C_3H_5\left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.C_2H_3O \end{array} \right.$  entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf 100°, und bildet eine in Wasser und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Diacetin  $C_3H_5\left\{ \begin{array}{l} OH \\ (O.C_2H_3O)_2 \end{array} \right.$  entsteht aus Glycerin und Eisessig beim Erhitzen auf 200°, und siedet bei 280°.

Triacetin  $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$ , durch längeres Erhitzen des Diacetins mit viel Eisessig auf 250° erhalten, siedet bei 268°. Es findet sich in geringer Menge im Oel von *Evonymus europaeus*.

Tributyryn  $C_3H_5(O.C_4H_7O)_3$  kommt neben höheren Triglyceriden in der Kuhbutter vor.

Die Glyceride der höheren Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  und der Säuren der Oelsäurereihe  $C_nH_{2n-2}O_2$  finden sich in den natürlichen fetten

Oelen, Fetten und Talgarten und können durch Erhitzen von Glycerin mit den Säuren künstlich erhalten werden.

Monopalmitin  $C_3H_5\left\{\begin{array}{l} (OH)_2 \\ O.C_{16}H_{31}O \end{array}\right.$  schmilzt bei  $58^\circ$ . Dipalmitin  $C_3H_5\left\{\begin{array}{l} OH \\ (O.C_{16}H_{31}O)_2 \end{array}\right.$  bei  $59^\circ$ . Tripalmitin  $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$  findet sich in den meisten Fetten, namentlich im Palmöl, aus welchem es durch starkes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether rein gewonnen werden kann. Aus dem Olivenöl kann es durch starkes Abkühlen ausgeschieden werden. Es krystallisirt aus Aether in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei  $63^\circ$  schmelzen; durch mehrmaliges Schmelzen und Erstarrenlassen wird der Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt. In Alkohol ist es, wie alle höheren Triglyceride, sehr schwer löslich.

Tristearin  $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$  findet sich namentlich in den festen Fetten (den Talgen) und kann durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf  $280-300^\circ$  erhalten werden. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen und schmilzt bei  $66,5^\circ$ ; auch bei ihm wird der Schmelzpunkt durch häufiges Umschmelzen erniedrigt.

Triolein  $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$  findet sich in den flüssigen Oelen, so im Olivenöl. Es bildet ein bei  $-6^\circ$  erstarrendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation verändert. Durch salpetrige Säure wird es in das isomere feste Elaïdin verwandelt, das bei  $36^\circ$  schmilzt (vgl. S. 237).

Die meisten natürlichen fetten Oele und Fette (Talge) animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, sind Gemenge von Triglyceriden der Fettsäuren. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Triolein, die letzteren (wie Rindstalg, Hammelstalg, Cacaobutter, Muscatbutter) aus Tristearin und Tripalmitin. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Steinkohlentheeröl. Sie sind leichter als Wasser und schwimmen auf ihm. Auf Papier bringen sie Fettflecken hervor, die beim Erhitzen nicht verschwinden — Unterschied von den flüchtigen Oelen. Sie sind nicht flüchtig und erleiden bei starkem Erhitzen Zersetzung.

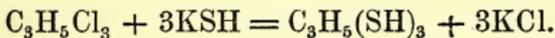
Unter den fetten Oelen unterscheidet man die trocknenden Oele und die nicht trocknenden. Die ersteren oxydiren sich leicht an der Luft, bedecken sich mit einer Haut und werden fest; sie bestehen aus Glyceriden von ungesättigteren Säuren — der Leinölsäure und Ricinusölsäure

(S. 237). Die nicht trocknenden Oele sind Glyceride der Oelsäure; ihr Ranzigwerden beruht auf der Bildung freier Fettsäuren. Zu den trocknenden Oelen gehören: Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Ricinusöl; nicht trocknende Oele sind: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl (aus *Brassica campestris*) und Rüböl (aus *Brassica rapa*), Mandelöl, Eieröl, Fischthran, Leberthran.

Durch Kochen mit Alkalien werden alle Fette verseift.

Schwefelderivate des Glycerins.

Die Mercaptane des Glycerins entstehen durch Erhitzen der Chlorhydrine mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:



Aehnlich den anderen Mercaptanen können in ihnen die Wasserstoffatome der SH-Gruppen leicht durch Schwermetalle vertreten werden. Aus der Lösung in Alkalien werden sie durch Salzsäure als dicke Oele ausgeschieden. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen aus ihnen Sulfosäuren, welche auch aus den Chlorhydrinen mittelst Alkalisulfiten gebildet werden.

Polyglycerine.

Aehnlich wie die Glycole Polyglycole bilden (S. 315), kann auch das Glycerin durch Zusammentritt mehrerer Molecüle unter Ausscheidung von Wasser Polyglycerine geben. Dieselben entstehen, wenn man Glycerin (das mit  $\frac{1}{3}$  Wasser versetzt ist) mit HCl sättigt und längere Zeit auf  $130^\circ$  erhitzt; ferner durch Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin. Sie bilden dicke Flüssigkeiten, die durch Destillation im luftleeren Raum getrennt werden können. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat gehen sie, durch weitem Austritt von Wasser, in Polyglycide (S. 439) über:



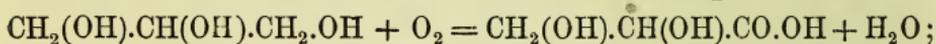
Von höheren dreierwerthigen Alkoholen sind noch dargestellt worden: **Butylglycerin**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{OH}$  aus dem Bromid des Crotonylalkohols (S. 123), **Amylglycerin**  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})_3$ , aus gebromtem Isoamylenbromid, und ein **Hexylglycerin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OH})_3$ . Dieselben sind dem gew. Glycerin ganz ähnlich.

Einbasische Säuren  $C_nH_{2n}O_4$ .

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Glycerinen in ähnlicher Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glycolen; man kann dieselben auch als Dioxysäuren der Fettsäuren bezeichnen (v. S. 432).

Als niedrigste Dioxysäure kann die S. 342 beschriebene Glyoxylsäure (Dioxyessigsäure) aufgefasst werden, welche im freien Zustande, wie auch in ihren Salzen 1 Mol. Wasser fest gebunden enthält:  $CHO.CO_2H + H_2O = CH(OH)_2.CO_2H$ . Die zwei Hydroxylgruppen zeigen jedoch nicht die gew. Reactionen, sondern spalten leicht Wasser ab.

Glycerinsäure  $C_3H_6O_4$  (Dioxypropionsäure) entsteht: durch mässige Oxydation von Glycerin mittelst Salpetersäure:



durch Einwirkung von Silberoxyd auf  $\beta$ -Chlormilchsäure  $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$  und  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure  $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$  (v. S. 440); durch Erwärmen von Glycidsäure mit Wasser (S. 440).

*Darstellung.* Man bringt in einen hohen gläsernen Cylinder ein Gemenge von 1 Vol. Glycerin mit 1 Vol. Wasser, giesst durch einen Trichter, dessen Röhre bis an den Boden des Cylinders reicht, 1 Th. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,5) hinzu, so dass sich zwei Schichten bilden und lässt einige Tage bei etwa  $20^\circ$  stehen, bis sich beide Schichten ganz vermischt haben. Hierauf dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein, verdünnt mit Wasser, sättigt beim Kochen mit kohlensaurem Kalk und fügt etwas Kalkmilch hinzu, wodurch einige Beimengungen gefällt werden. Nach dem Eindampfen des Filtrates krystallisirt das Calciumsalz der Glycerinsäure in warzigen Krusten aus. Man zersetzt es durch Kochen mit Oxalsäure, filtrirt vom oxalsauren Kalk ab und kocht das Filtrat mit etwas Bleioxyd, um alle überschüssige Oxalsäure zu fällen. Aus dem Filtrat scheidet man das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus und verdampft die filtrirte Lösung im Wasserbade (vgl. Ber. 9, 1902, 10, 267, 14, 2071).

Die Glycerinsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup, der nicht krystallisirt werden konnte. Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Calciumsalz  $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$  krystallisirt meist in Warzen, die aus concentrisch gruppirtten Nadeln bestehen; in Wasser ist es leicht löslich,

nicht aber in Alkohol. Das Bleisalz  $(C_3H_5O_4)_2Pb$  ist in kaltem Wasser schwer löslich. Der Aethylester  $C_3H_5O_4.C_2H_5$  wird durch Erhitzen von Glycerinsäure mit absolutem Alkohol erhalten. Er bildet eine dicke Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,193 bei  $0^\circ$ , die bei  $230-240^\circ$  siedet. Beim Erhitzen der Glycerinsäure über  $140^\circ$  zersetzt sie sich in Wasser, Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure; beim Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und Milchsäure. Durch Einwirkung von Jodphosphor wird sie zu  $\beta$ -Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl-Säure entstehen  $\alpha$ -Chlorhydracrylsäure und  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure.

Beim längeren Aufbewahren bildet die Glycerinsäure, ähnlich der Milchsäure, ein esterartiges Anhydrid  $(C_3H_4O_3)_2$  (?), das sehr schwer löslich ist, in feinen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser wieder in Milchsäure umgewandelt wird.

**Glycerinaminsäure**  $CH_2(OH).CH(NH_2).CO_2H$ ,  $\alpha$ -Amidohydracrylsäure, Serin genannt, ist durch Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Sie bildet harte Krystalle, die in 24 Th. Wasser von  $20^\circ$ , nicht aber in Alkohol und Aether löslich sind. Als Amidosäure reagirt sie neutral, bildet aber mit Basen und Säuren Salze. Durch salpetrige Säure wird sie in Glycerinsäure übergeführt.

Die isomere  $\beta$ -Amidomilchsäure  $CH_2(NH_2).CH.OH.CO_2H$  entsteht aus  $\beta$ -Chlormilchsäure und aus Glycidsäure durch Einwirkung von Ammoniak (Ber. 13, 1077) und ist in Wasser schwerer löslich als das Serin.

Als eine Isotrichlorglycerinsäure  $CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$  kann man das Hydrat der Trichlorbrenztraubensäure  $CCl_3.CO.CO_2H + H_2O$  auffassen, welches aus Trichloracetylcyanid  $CCl_3.CO.CN$  mittelst Salzsäure erhalten wird (vgl. S. 262). Sie krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei  $102^\circ$  und destillirt unzersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Bemerkenswerth ist ihre Bildung (neben Tricarballylsäure) aus Gallussäure und Phenol bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure.

Von den höheren Dioxysäuren sei noch die Dioxybuttersäure  $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2.CO_2H$  erwähnt, welche aus Dibrombuttersäure erhalten wird und eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit bildet.

Zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ .

Die Säuren dieser Reihe können als Oxysäuren der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$  aufgefasst werden, aus welchen sie auch durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe erhalten werden können (v. S. 398).

**Tartronsäure**  $C_3H_4O_5 = CH(OH)\begin{matrix} \text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ , Oxymalonsäure, entsteht: aus Chlor- und Brommalonsäure  $CHCl(CO_2H)_2$  mittelst Silberoxyd oder durch Verseifen ihrer Ester mit Alkalien; aus Mesoxalsäure  $CO(CO_2H)_2$  mittelst Natriumamalgam; aus Dibrombrenztraubensäure  $CHBr_2.CO.CO_2H$  beim Erwärmen mit Barytwasser; aus Glycerin durch Oxydation mit  $MnO_4K$ . Ferner aus Glyoxylsäure  $CHO.CO_2H$  durch Einwirkung von  $CNH$  und Salzsäure, und aus Dibromessigsäure  $CHBr_2.CO_2H$  indem diese zunächst mittelst  $CNK$  in das Cyanid  $CHBr\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$  übergeführt wird.

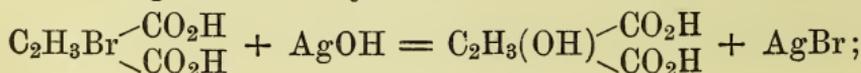
Man gewinnt sie am leichtesten aus der sog. Nitroweinsäure, welche beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in  $CO_2$ ,  $NO$  und Tartronsäure zerfällt; leichter findet die Umwandlung mittelst Alkohol statt (Ber. 10, 1789).

Die Tartronsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in grossen Prismen. In reinem Zustande schmilzt sie erst bei  $182^\circ$ , indem sie in  $CO_2$  und Glycolid  $(C_2H_2O_2)_2$  zerfällt (Ber. 13, 600).

Die Tartraminsäure  $CH(NH_2)(CO_2H)_2$  ist als Amidomalonsäure beschrieben worden (S. 398).

**Aepfelsäure**  $C_4H_6O_5 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$ , Oxybernsteinsäure,

(*Acidum malicum*), findet sich im freien Zustande oder in Form von Salzen in vielen Pflanzensäften, so in unreifen Aepfeln und Weintrauben und in den Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*). Künstlich ist sie erhalten worden: durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin oder Asparaginsäure (S. 449); durch Kochen von Brombernsteinsäure mit wässerigem Silberoxyd:



durch Reduction von Weinsäure und Traubensäure mittelst HJ-Säure (v. S. 401); durch Erhitzen von Fumarsäure mit wässriger Natronlauge auf  $100^{\circ}$  oder mit Wasser auf  $200^{\circ}$ .

Man gewinnt sie am besten aus dem Saft unreifer Vogelbeeren. Derselbe wird eingedampft, filtrirt und mit Kalkmilch unter Kochen gesättigt. Das ausgeschiedene pulverförmige Kalksalz wird in heisser verdünnter Salpetersäure (1 Th.  $\text{NO}_3\text{H}$  mit 10 Th. Wasser gelöst; beim Abkühlen scheidet sich das saure Calciumsalz der Aepfelsäure aus. Um die Säure rein zu erhalten, stellt man das Bleisalz dar und zersetzt es durch  $\text{SH}_2$ .

Die Aepfelsäure bildet zerfliessliche Krystalle, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, und schmilzt bei  $100^{\circ}$ . Die natürliche Aepfelsäure (aus Vogelbeeren) lenkt die Polarisationsebene nach links ab, die aus Rechtsweinsäure und aus Asparaginsäure erhaltene ist dagegen rechtsdrehend; ihre Salze rotiren theils nach links, theils nach rechts. Die aus Brombernsteinsäure und aus Fumarsäure dargestellte Aepfelsäure ist inactiv; die durch Reduction von Traubensäure gewonnene inactive Säure lässt sich ähnlich wie letztere, in Rechts- und Linksäpfelsäure spalten (Ber. 13, 352). In freiem Zustande zeigen diese Modificationen einige Verschiedenheiten, in ihren Salzen unterscheiden sie sich meist nur durch das Rotationsvermögen.

Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Es geschieht das bei der Gährung des Kalksalzes durch Hefe und beim Erwärmen der Säure mit HJ-Säure auf  $130^{\circ}$ . Beim Erwärmen mit HBr-Säure entsteht Brombernsteinsäure. Durch Einwirkung von Brom wird sie in Bromoform und  $\text{CO}_2$  zerlegt. Beim Erhitzen der Aepfelsäure auf  $180^{\circ}$  zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure, Maleinsäure und Maleinsäure-anhydrid (S. 401). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure auf  $180^{\circ}$  zerfällt sie glatt in Wasser und Fumarsäure.

Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure krystallisiren nur schwierig und sind leicht zerfliesslich; die primären Salze sind dagegen gut krystallisirbar. Das primäre Ammoniumsalz  $\text{C}_4\text{H}_5(\text{NH}_4)\text{O}_5$  bildet grosse Krystalle und geht beim Erhitzen auf  $160$ – $200^{\circ}$  in Fumarimid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{NH}$  über.

Das neutrale Calciumsalz  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Kochen als krystallinisches Pulver aus. Das saure Salz  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$  bildet schwer lösliche grosse Krystalle. Durch

Bleizucker wird aus der wässerigen Lösung ein amorphes Bleisalz gefällt, das beim Kochen unter Wasser schmilzt.

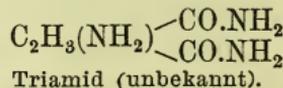
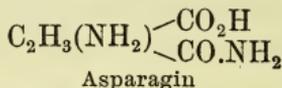
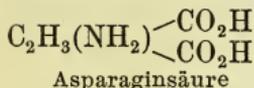
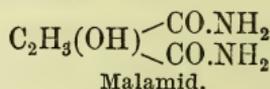
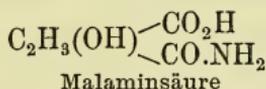
Das Natriumsalz der Bromäpfelsäure  $C_5H_5BrO_5$  entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung von bibrombernsteinsaurem Natrium; durch Einwirkung von Kalkmilch wird sie in Weinsäure übergeführt.

Der Diaethylester  $C_4H_4(C_2H_5)_2O_5$  ist eine Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm Acetyl-äpfelsäureaethylester  $C_2H_3 \left\{ \begin{array}{l} O.C_2H_5O \\ (CO_2.C_2H_5)_2 \end{array} \right.$ , eine bei  $258^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Mit der Aepfelsäure isomer ist die

$\alpha$ -Oxyisobernsteinsäure  $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$ , Methyltartronsäure, welche aus Brenztraubensäure  $CH_3.CO.CO_2H$  mittelst CNH etc. erhalten wird. Mit ihr identisch ist wahrscheinlich die aus Bromisobernsteinsäure mittelst Silberoxyd gewonnene Isoäpfelsäure. Beide zersetzen sich gegen  $178^\circ$  in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Milchsäure.

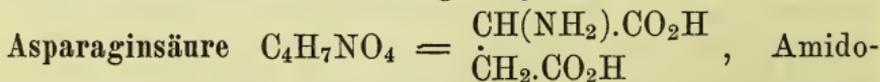
#### Amide der Aepfelsäure.



Die Asparaginsäure steht zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll zur Glycolsäure und zur Essigsäure (S. 354); man kann sie daher auch als Amidobernsteinsäure bezeichnen.

Malamid  $C_4H_5O_3N_2$  entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf trockenen Aepfelsäure-diaethylester und bildet grosse Krystalle. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Aepfelsäure und Ammoniak, wodurch es sich deutlich vom isomeren Asparagin unterscheidet.

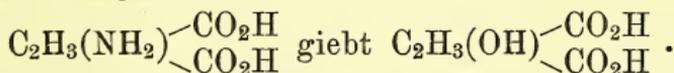
Malaminsäure-aethylester  $C_2H_3(OH) \begin{array}{l} \diagup CO.NH_2 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5 \end{array}$  entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Aepfelsäureester und bildet blättrige Krystalle.



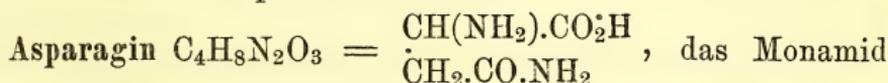
bernsäure, findet sich in der Runkelrübenmelasse und entsteht aus den Eiweisskörpern bei verschiedenartigen Reactionen. Man erhält sie aus dem Asparagin durch Kochen

mit Alkalien oder Säuren. Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Ihre alkalischen Lösungen lenken polarisirtes Licht nach links, die sauren Lösungen nach rechts ab. Aehnlich dem Glycocoll verbindet sie sich mit Alkalien und Säuren zu Salzen; mit ersteren bilden sie saure und neutrale Salze, wie  $C_4H_6NO_4Na + H_2O$  und  $(C_4H_6NO_4)_2Ba + 3H_2O$ .

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird sie in Aepfelsäure übergeführt:

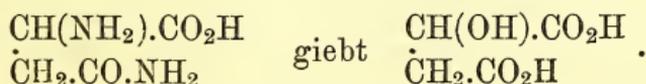


Eine inactive Asparaginsäure ist durch Erhitzen von Fumarimid mit Wasser erhalten worden  $C_4H_2O_2:NH + 2H_2O = C_4H_7NO_4$ . Sie bildet grosse monokline Prismen und ist in Wasser etwas leichter löslich als gew. Asparaginsäure. Mit salpetriger Säure giebt sie inactive Aepfelsäure.

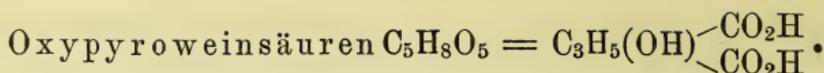


der Asparaginsäure, findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in deren Keimen; so in den Spargeln, in der Runkelrübe, in Erbsen- und Bohnenpflanzen und in den Getreidekeimen. Aus dem ausgepressten Saft dieser Pflanzen krystallisirt es häufig beim Verdunsten. Es krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in glänzenden, vierseitigen rhombischen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich sind. Seine wässerigen und alkalischen Lösungen lenken nach rechts, die sauren dagegen nach links ab. Es vereinigt sich mit Basen und Säuren (1 Aeq.) zu Salzen.

Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren, geht es unter  $NH_3$ -Ausscheidung in Asparaginsäure über. Durch salpetrige Säure wird es in Aepfelsäure übergeführt:



Durch Gährung bei Gegenwart von Eiweisskörpern geht es in bernsteinsaures Ammoniak über.



1)  $\alpha$ -Oxyglutarsäure  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH(OH).CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{array}$  entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoglutarsäure. Sie krystallisirt nur schwierig und schmilzt bei 72—73°. Mit HJ-Säure erhitzt bildet sie Glutarsäure (S. 407).

Die Amidoglutarsäure  $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH(NH_2).CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{array} = C_5H_7(NH_2)O_4$ , Glutaminsäure, findet sich neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse und entsteht auch aus den Eiweisskörpern (neben den Amidofettsäuren, S. 354) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende Rhomboëder, in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt bei 140° unter theilweiser Zersetzung. Gleich allen Amidosäuren bildet sie mit Säuren und Basen Salze.

2)  $\beta$ -Oxyglutarsäure  $CH(OH) \begin{array}{l} \diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{array}$ , aus  $\alpha$ -Dicyanhydrin (S. 437) durch Kochen mit Alkalien erhalten, bildet in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 135° schmelzen.

3) Oxyproweinsäure  $CH_3.C(OH) \begin{array}{l} \diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , aus Acetessigsäureester  $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$  durch Einwirkung von CNH und Salzsäure entstehend, zersetzt sich gegen 220° in Citraconsäureanhydrid und  $CO_2$ .

4) Itamalsäure  $C_3H_5(OH) \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , aus Ita- und Mesa-chlorbrenzweinsäure (S. 408) durch Erhitzen mit Wasser oder kohlen-sauren Alkalien entstehend, krystallisirt in zerfliesslichen langen Nadeln und schmilzt bei 60—65°. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser in Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

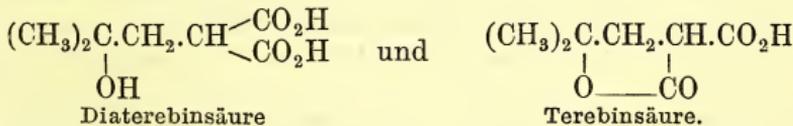
Neben der Itamalsäure entsteht zugleich ihr lactonartiges Anhydrid (vgl. S. 451) die Paraconsäure  $C_5H_6O_4$ ; leicht lösliche Krystalle, die bei 70° schmelzen. Sie ist eine einbasische Säure, wird aber durch Basen leicht wieder in die zweibasische Itamalsäure verwandelt.

5) Citramalsäure  $C_3H_5(OH) \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chlorcitramalsäure  $C_5H_7ClO_5$  (entstanden durch Addition von ClOH zu Citraconsäure) erhalten, bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 119° und zerfällt bei 130° in Wasser und Citraconsäure.

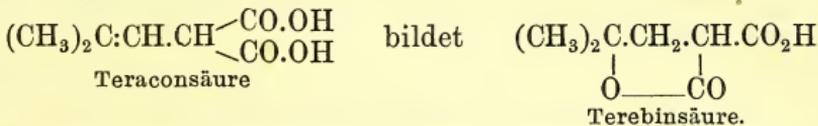
Aethyltartronsäure  $C_2H_5.C(OH) \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , aus dem Ester der Aethylmalonsäure  $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$ , durch Chloriren und Verseifen mit

Barytwasser erhalten (vgl. S. 398), schmilzt bei 98° und zerfällt bei 180° in CO<sub>2</sub> und α-Oxybuttersäure.

**Diaterebinsäure** C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ihre Salze entstehen aus der Terebinsäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> durch Einwirkung freier Basen. Scheidet man die Säure aus ihren Salzen ab, so zerfällt sie sogleich in Wasser und ihr lactonartiges Anhydrid die Terebinsäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Letztere entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mittelst Salpetersäure, ferner aus Teraconsäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (S. 417) bei der Einwirkung von HBr-Säure. Krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem schwer, in heissem Wasser und Alkohol aber leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 175°, sublimirt schon unter dieser Temperatur und zersetzt sich beim Destilliren in CO<sub>2</sub> und Brenzterebinsäure (S. 235). Mit kohlen-sauren Salzen bildet sie Salze der einbasischen Terebinsäure C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>MO<sub>4</sub>, die in Wasser meist leicht löslich sind; dieselben werden durch starke Basen in Salze der zweibasischen Diaterebinsäure übergeführt. Die Structur der Diaterebinsäure und der Terebinsäure entspricht wahrscheinlich den Formeln:

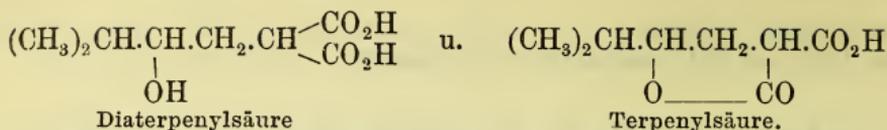


Die Bildung der Terebinsäure aus Teraconsäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> ist ganz analog der Umwandlung von Brenzterebinsäure in Isocapro-lacton (vgl. S. 236):



Durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstehen aus der Terebinsäure Brenzterebinsäure und Isocapro-lacton.

**Diatерpenylsäure** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ihr Baryumsalz C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>BaO<sub>5</sub> entsteht durch Einwirkung von Barytwasser auf Terpenylsäure C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Letztere, das lactonartige Anhydrid der Diaterpenylsäure ist durch Oxydation von Terpentinöl oder Terpin mittelst Chrom-säuremischung erhalten worden (Ann. 108, 72). Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen Blättern, verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt dann bei 90°. Gegen kohlen-saure Salze verhält sich die Terpenylsäure wie eine einbasische Säure, durch Aetzalkalien wird sie in Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure übergeführt. Ihre Constitution entspricht wahrscheinlich den Formeln:



Beim Destilliren zerfällt die Terpenylsäure in  $\text{CO}_2$  und Teracrylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (s. S. 236).

### Ungesättigte Oxydicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_5$ .

Oxymaleinsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , aus Brommaleinsäure mittelst Silberoxyd erhalten, bildet feine, leicht lösliche Nadeln.

Oxyitaconsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$  ist nur in ihren Salzen beständig. Ihr lactonartiges Anhydrid, die einbasische Aconsäure  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$  entsteht aus Monobromitaconsäure (aus Itadibrombrenzweinsäure, S. 409) beim Kochen mit Wasser. Leicht lösliche rhombische Krystalle, die bei  $164^\circ$  schmelzen.

Oxycitraconsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$  entsteht aus Chlorcitramalsäure (S. 450) mittelst Barytwasser und bildet leicht lösliche Prismen. Vereinigt sich nicht mit Brom oder nascirendem Wasserstoff, wird aber durch Erhitzen mit HJ-Säure auf  $110^\circ$  in Citramalsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  übergeführt.

Oxyhydromuconsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ . Ihr lactonartiges Anhydrid, die einbasische Muconsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  entsteht aus der Dibromadipinsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$  (aus Hydromuconsäure S. 417) beim Erwärmen mit Silberoxyd. Grosse, leicht lösliche Krystalle, die gegen  $100^\circ$  schmelzen. Mit Barytwasser gekocht zerfällt sie in  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Bernsteinsäure.

### Dreibasische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_6$ .

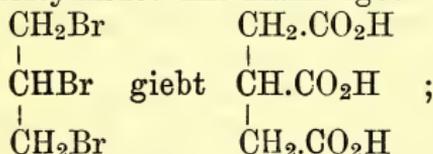
Formyltricarbonsäure  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_3 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  zerfällt, wenn sie aus ihren Estern durch Alkalien abgeschieden wird, sogleich in  $\text{CO}_2$  und Malonsäure  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  (vgl. S. 389). Ihr Triaethylester  $\text{CH}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entsteht aus Natriummalonsäureester  $\text{CHNa}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Chlorkohlensäureester (s. S. 388); er ist krystallinisch, schmilzt bei  $29^\circ$  und siedet bei  $254\text{--}260^\circ$ .

Aethenyltricarbonsäure  $\begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$  entsteht beim Verseifen von Acetylentetracarbonsäureester  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und von Cyanbernsteinsäureestern  $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})(\text{CO}_2\text{R})_2$ , schmilzt bei  $159^\circ$  und zerfällt in  $\text{CO}_2$  und Bernsteinsäure. Ihr Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_6$ , aus Natriummalonsäureester und Chloressigsäureester, siedet bei  $275\text{--}280^\circ$ . Durch Chlor entsteht aus

ihm der Chloraethenyltricarbonsäureester  $C_2H_2Cl(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ , welcher gegen  $290^\circ$  siedet und beim Kochen mit Salzsäure in  $CO_2$ ,  $HCl$ , Alkohol und Fumarsäure zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in  $CO_2$  und inactive Aepfelsäure.

Methylaethenyltricarbonsäure  $C_6H_8O_6 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{array}$ , Propenyltricarbonsäure, durch Verseifen des Esters erhalten, schmilzt bei  $142^\circ$  und zerfällt in  $CO_2$  und gew. Brenzweinsäure. Ihr Aethylester  $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$  entsteht aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester und siedet bei  $270^\circ$  (Ber. 14, 614).

Tricarballylsäure  $C_6H_8O_6 = C_3H_5(CO_2H)_3$  entsteht: aus Tribromallyl beim Erhitzen mit Cyankalium und Zersetzen des gebildeten Tricyanides mit Kalilauge:

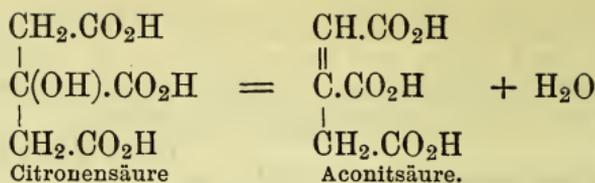


durch Oxydation von Diallylessigsäure (v. S. 240); aus Acetbernsteinsäureester, durch Einwirkung von Natrium und Chloressigsäureester und Verseifen des zunächst gebildeten Acettricarballylsäureesters (s. S. 271); durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Aconitsäure  $C_6H_8O_6$ , und durch Reduction von Citronensäure mittelst  $HJ$ ; ferner aus sog. Dichlorglycid  $C_3H_4Cl_2$  und aus Chlorcrotonsäureester  $C_4H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$  mittelst Cyankalium. Sie kommt in unreifen Runkelrüben vor und findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Die Tricarballylsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, und schmilzt bei  $158^\circ$  ( $166^\circ$ ).

Das Silbersalz  $C_6H_5O_6Ag_3$  ist in Wasser unlöslich; das Calciumsalz  $(C_6H_5O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$  bildet ein schwer lösliches Pulver. Der Triaethylester  $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$  siedet gegen  $300^\circ$ .

Zu den ungesättigten Tricarbonsäuren gehört die

Aconitsäure  $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$ . Dieselbe findet sich in verschiedenen Pflanzen, so im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), im *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe. Sie bildet sich aus der Citronensäure beim Erhitzen derselben für sich oder mit conc.  $HCl$ -Säure:



Man erhitzt rasch Citronensäure in einem Kolben, bis die Bildung weisser Dämpfe aufgehört hat und im Halse sich ölige Streifen zeigen. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, zur Krystallisation eingedampft und die krystallinische Masse mit Aether extrahirt, welcher nur Aconitsäure auflöst. Zur Reinigung zersetzt man das Bleisalz mittelst  $\text{H}_2\text{S}$  (vgl. Ber. 9, 1751).

Die Aconitsäure krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind. Sie schmilzt bei  $186\text{--}187^\circ$  und zersetzt sich in  $\text{CO}_2$  und Itaconsäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Tricarballysäure übergeführt:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

Sie bildet drei Reihen von Salzen. Das tertiäre Bleisalz ist auch in heissem Wasser unlöslich. Das Calciumsalz  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)_2\text{Ca}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist schwer löslich. Der Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ist flüssig und siedet gegen  $275^\circ$ .

Die isomere Aceconitsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  (ihr Aethylester) ist durch Einwirkung von Natrium auf Monobromessigsäure-aethylester erhalten worden, wobei 3 Essigsäure-molecüle sich condensiren. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und bildet Salze, die von denen der Aconitsäure etwas verschieden sind.

Zu den noch weniger gesättigten Verbindungen gehören die Chelidonsäure und die Comensäure, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu der Gruppe der Brenzschleimsäure und des Furfurols zu stehen.

Chelidonsäure  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}(\text{CO}_2\text{H})_3$  findet sich, zugleich mit Aepfelsäure, in *Chelidonium majus*. Der Saft wird gekocht, filtrirt, mit etwas Salpetersäure versetzt und mit Bleinitrat gefällt; das Bleisalz alsdann durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Sie krystallisirt mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure, deren Salze meist gelb gefärbt und in Wasser unlöslich sind. Durch Bromwasser wird sie in Oxalsäure, Bromoform und Fünffachbrom-aceton  $\text{C}_3\text{HBr}_5\text{O}$  zerlegt.

Meconsäure  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7$  findet sich an Morphin gebunden im Opium. Der Opiumauszug wird mit Marmor gesättigt und durch Calciumchlorid meconsaures Calcium gefällt, das durch Salzsäure zerlegt wird. Sie krystallisirt mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in weissen Blättchen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind; bei  $100^\circ$  verliert

sie das Krystallwasser. Durch Eisenoxydsalze wird ihre Lösung dunkelroth gefärbt.

Die Meconsäure bildet meist Salze mit 2 Aequivalenten der Basen. Das dreibasische Silbersalz  $C_7HAg_3O_7$  wird durch ammoniakalische Silberlösung gefällt und ist gelb gefärbt.

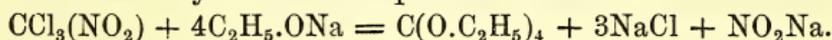
Beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure verfällt die Meconsäure in  $CO_2$  und Comensäure  $C_6H_4O_5$  ( $C_7H_4O_7 = C_6H_4O_5 + CO_2$ ). Letztere krystallisirt in harten Warzen und löst sich schwer in kaltem Wasser. Sie bildet meist Salze mit einem Aeq. Metall. Der primäre Aethylester  $C_6H_3(C_2H_5)O_5$  schmilzt bei  $135^\circ$ .

Destillirt man Comensäure oder Meconsäure, so geht Pyromcomensäure  $C_5H_4O_3$ , Pyromekonsäure, über, welche in grossen, leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Sie schmilzt bei  $117^\circ$  und sublimirt schon unter  $100^\circ$ . Sie ist einbasisch, besitzt aber nur einen schwach sauren Charakter. Sie ist isomer mit der Brenzschleimsäure und steht vielleicht in naher Beziehung zur Furfurgruppe.

## Vierwerthige Verbindungen.

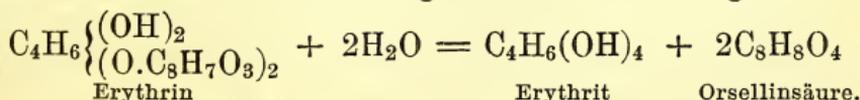
### Vierwerthige Alkohole.

Als Aether des vierwerthigen Alkohols oder der normalen Kohlensäure  $C(OH)_4$  lässt sich der sog. Ortho-Kohlensäureester  $C(O.C_2H_5)_4$  (von *Basset*) betrachten, der durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Chlorpikrin entsteht:



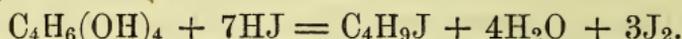
Er bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $158-159^\circ$  siedet. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht aus ihm Guanidin. Der Propylester  $C(O.C_3H_7)_4$  siedet bei  $250^\circ$ ; der Methylester scheint nicht darstellbar zu sein (Ann. 205, 254).

**Erythrit**  $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ , Erythroglucin oder Phycit, kommt im freien Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. Als Erythrin (Orsellinsäureerythritester) findet er sich in vielen Flechten und einigen Algen, namentlich in *Rocella Montagnei*, und wird aus denselben durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:



Der Erythrit bildet grosse quadratische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; in Alkohol ist er schwer löslich,

in Aether unlöslich. Gleich allen mehrwerthigen Alkoholen besitzt er einen süßen Geschmack. Schmilzt bei  $112^{\circ}$  und sublimirt unter theilweiser Zersetzung gegen  $300^{\circ}$ . Beim Erwärmen mit HJ-Säure wird er zu secundärem Butyljodid (S. 116) reducirt;



Mit Säuren bildet der Erythrit Ester. Der Salpetersäure-ester oder der sog. Nitroerythrit  $C_4H_6(O.NO_2)_4$  wird durch Auflösen von Erythrit in rauchender Salpetersäure erhalten, und scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die bei  $61^{\circ}$  schmelzen. Er brennt mit heller Flamme; durch den Stoss explodirt er sehr heftig.

#### Einbasische Säuren.

Erythritsäure  $C_4H_8O_5 = C_3H_4 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ , Erythroglucinsäure, entsteht durch Oxydation der wässrigen Erythritlösung mittelst Platinmohr und bildet eine zerfliessliche krystallinische Masse. Sie vermag Salze auch mit 2 Aeq. der Metalle zu bilden.

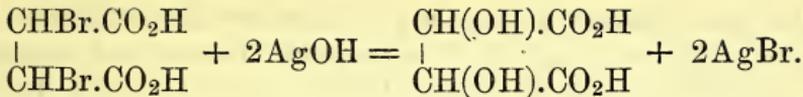
#### Zweibasische Säuren.

Dioxymalonsäure  $C_3H_4O_6 = C(OH)_2 \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , welche aus Dibrommalonsäure erhalten worden ist, ist mit der Mesoxalsäure identisch (S. 398).

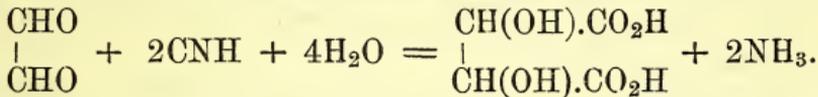
Weinsäure  $C_4H_6O_6 = \begin{array}{l} CH(OH)-CO_2H \\ | \\ CH(OH)-CO_2H \end{array}$  oder Dioxybernsteinsäure.

Man kennt mehrere Modificationen der Weinsäure, die alle dieselbe Structur besitzen und in einander umgewandelt werden können. Es sind das die gew. oder Rechtsweinsäure, die Linksweinsäure, die Traubensäure und die inactive Mesoweinsäure. Dieselben unterscheiden sich wesentlich durch ihr verschiedenes optisches Drehungsvermögen, geben aber alle dieselben Umwandlungsproducte und werden daher als physikalische Isomere betrachtet (v. S. 46).

Synthetisch ist die Dioxybernsteinsäure durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd erhalten worden:



Man erhält hierbei ein Gemenge von inactiver Weinsäure mit Traubensäure. Die Traubensäure allein entsteht synthetisch aus Glyoxal mittelst CNH und Salzsäure (vgl. S. 331):



Die Traubensäure kann in Rechts- und Linksweinsäure gespalten werden (S. 460). Die gew. Rechtsweinsäure, wie auch die Traubensäure, können durch Erhitzen in die inactive Weinsäure umgewandelt werden; umgekehrt kann letztere wieder durch Erhitzen in Traubensäure übergeführt werden (S. 461).

Beim Erhitzen mit HJ-Säure werden alle Weinsäuren, durch Reduction der OH-Gruppen, zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure übergeführt (S. 401); hierbei giebt die active Weinsäure active Aepfelsäure, die inactive Weinsäure aber inactive Aepfelsäure — während die Bernsteinsäure stets inactiv ist (vgl. S. 47).

1) Rechtsweinsäure oder gew. Weinsäure (*Acidum tartaricum*) ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich namentlich im Traubensaft, aus welchem sie sich bei der Gährung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) absetzt. Sie entsteht durch Oxydation von Zuckersäure und Milchzucker mittelst Salpetersäure.

Zur Gewinnung der Weinsäure wird der rohe Weinstein durch Krystallisation gereinigt und mit gepulverter Kreide und Wasser gekocht; hierbei zerlegt er sich in leicht lösliches neutrales weinsaures Kalium und neutrales weinsaures Calcium, das sich als unlösliches Pulver ausscheidet. Aus der abfiltrirten Lösung des neutralen Kaliumsalzes fällt man alle Weinsäure als neutrales Calciumsalz mittelst Calciumchlorid. Das Calciumsalz wird dann durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, der Gyps abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Die gew. Weinsäure krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, nicht aber in Aether. Ihre Lösung lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Sie schmilzt bei 135° und verwandelt sich dabei in eine amorphe Modification, Metaweinsäure genannt,

welche aus Wasser wieder als Weinsäure krystallisirt. Bei längerem Erhitzen auf  $150^{\circ}$  entweicht Wasser und entstehen die Anhydride (vgl. S. 336): Diweinsäure (oder Tartrilsäure)  $C_8H_{10}O_{11}$  Tartrelsäure und Weinsäure-anhydrid  $C_4H_4O_5$ . Letzteres bildet ein weisses Pulver, das durch Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure übergeführt wird. Bei der trockenen Destillation entstehen Brenztraubensäure und Brenzweinsäure.

Bei gemässiger Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (S. 446) über; durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure bildet vorherrschend Salze mit 1 und 2 Aeq. der Metalle; es existiren aber auch Salze mit 4 Aeq. der Metalle, in denen 4 Wasserstoffatome (2 der  $CO_2H$ -Gruppen und 2 der  $OH$ -Gruppen) ersetzt sind. Solche Salze bilden die mehrwerthigen Säuren namentlich mit den wenig basischen Metallen, wie Blei und Zinn.

Das neutrale Kaliumsalz  $C_4H_4K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  ist in Wasser leicht löslich; durch Säuren wird aus ihm das saure Salz  $C_4H_5KO_6$  gefällt, das in Wasser sehr schwer löslich ist und den natürlichen Weinstein (*Cremor tartari*) bildet. Das Kalium-Natriumsalz  $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$ , *Seignettesalz* genannt, wird durch Sättigen von Weinstein mit Sodalösung erhalten und krystallisirt in grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen. Das Calciumsalz  $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$  wird aus neutralen weinsauren Salzen durch Calciumchlorid als ein in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder als Gallerte gefällt — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von andern Säuren dient.

Das neutrale Bleisalz  $C_4H_4PbO_6$  wird als käsiger Niederschlag gefällt. Kocht man seine Lösung in Ammoniak, so scheidet sich das basische Salz  $C_4H_2Pb_2O_6$  aus, in welchem der Wasserstoff aller vier Hydroxyle der Weinsäure durch Blei ersetzt ist.

Weinsaures Antimonkalium  $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$  Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, in welchem 1 H-Atom durch Antimonyl (SbO) vertreten ist (vgl. Ber. 13, 1787), wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser gewonnen. Es krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und zu einem Pulver zerfallen. Es löst sich in 14 Th. Wasser von  $10^{\circ}$ . Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und bewirkt Erbrechen. Erhitzt man das Salz auf  $200^{\circ}$ , so entweicht 1 Mol.  $H_2O$  und es entsteht

das basische Salz  $C_4H_4SbKO_6$ , das dem basischen Bleisalz entspricht.

Der Diaethylester der Weinsäure  $C_2H_4O_2(CO_2.C_2H_5)_2$  wird durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung von Weinsäure beim Erhitzen erhalten und bildet eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Der saure Ester  $C_2H_4O_2 \begin{matrix} \diagup CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  entsteht beim Verdunsten der Lösung von Weinsäure in Alkohol, und bildet eine krystallinische zerfliessliche Masse.

Lässt man Acetylchlorid auf den Diaethylester einwirken, so wird der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ersetzt und es entstehen Acetyl- und Diacetylweinsäure-diaethylester  $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2 \begin{matrix} \diagup CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ ; ersterer ist flüssig, letzterer schmilzt bei  $67^\circ$  und siedet unzersetzt gegen  $290^\circ$ .

Aehnlich wie durch Acetyl werden die alkoholischen OH-Gruppen auch durch die Gruppe  $NO_2$  ersetzt (vgl. S. 314). Löst man fein gepulverte Weinsäure in conc. Salpetersäure und fügt Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich der Disalpetersäureester, die sog. Nitroweinsäure  $C_2H_2(O.NO_2)_2 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  aus, als eine Gallerte, die beim Eintrocknen eine weisse glänzende Masse bildet. Sie ist in Wasser löslich; beim Erhitzen der Lösung entsteht Tartronsäure.

Tartraminsäure  $C_2H_2(OH)_2 \begin{matrix} \diagup CO.NH_2 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ . Ihr Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureanhydrid  $C_4H_4O_5$ . Calciumchlorid fällt aus dem Ammoniumsalz das Calciumsalz, aus welchen die freie Säure in grossen Krystallen erhalten wird.

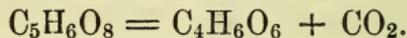
Tartramid  $C_2H_2(OH)_2 \begin{matrix} \diagup CO.NH_2 \\ \diagdown CO.NH_2 \end{matrix}$  entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-diaethylester.

2) Links-weinsäure ist der gew. Rechtsweinsäure ganz ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, dass sie die Polarisationssebene um ebensoviel nach links ablenkt. Auch ihre Salze sind ganz ähnlich und meist isomorph, zeigen aber entgegengesetzt hemiédrische Flächen. Durch Mengen beider Säuren entsteht die optisch inactive Traubensäure, welche auch umgekehrt in beide getrennt werden kann (siehe unten).

3) Traubensäure findet sich zuweilen neben der gew. Weinsäure im Traubensaft und wird aus der Mutterlauge bei der Krystallisation des Weinsteins gewonnen.

Die Mutterlauge wird mit Kreide beim Kochen gesättigt, das ausgeschiedene Calciumsalz mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Da die Traubensäure-Krystalle an der Luft verwittern, kann man sie leicht mechanisch von den glänzenden Krystallen der gew. Weinsäure trennen.

Die Traubensäure entsteht durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure. Synthetisch entsteht sie durch Kochen von Glyoxal mit CNH-Säure und etwas Salzsäure, und (neben Mesoweinsäure) aus Dibrombernsteinsäure (S. 457); ferner beim Erhitzen von Desoxal-säure oder ihres Esters (S. 464) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100°:



Am leichtesten gewinnt man die Traubensäure durch Erhitzen der gew. Weinsäure mit etwas Wasser ( $\frac{1}{10}$  Th.) auf 175°, wobei letztere vollständig in inactive Weinsäure und Traubensäure verwandelt wird, welche leicht durch Krystallisation getrennt werden können.

Die Traubensäure krystallisirt mit 1H<sub>2</sub>O in rhombischen Prismen die in trockener Luft schon bei gew. Temperatur langsam verwittern und bei 100° das Krystallwasser verlieren. Sie ist in Wasser etwas weniger löslich als die gew. Weinsäure und wirkt nicht auf polarisirtes Licht. Ihre Salze sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiëdrischen Flächen. Das saure Kaliumsalz ist bedeutend löslicher als Weinstein. Das Calciumsalz ist schwerer löslich und wird selbst aus Calciumchlorid- und Gypslösung durch Traubensäure gefällt; durch Salmiak oder Essigsäure wird es nicht gelöst.

Die Traubensäure besteht aus Rechts- und Links-Weinsäure, in welche sie am besten mittelst des Natrium-ammoniumsalses  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}(\text{NH}_4)\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  getrennt werden kann. Sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und lässt krystallisiren, so bilden sich grosse rhombische Krystalle mit theils rechts, theils links liegenden hemiëdrischen Flächen. Sondert man die gleichen Krystalle, so findet man, dass erstere die Polarisationsebene nach rechts drehen und gew. Rechtsweinsäure geben, während aus den andern Linksweinsäure erhalten wird. Leichter erzielt man

die Trennung, wenn man in die übersättigte Lösung des Gemenges ein Krystallfragment hineinbringt; es scheiden sich dann nur die gleichnamigen Krystalle aus. Durch Mischung von Rechts- und Linksweinsäure resultirt wieder Traubensäure.

4) Inactive Weinsäure, Mesoweinsäure, entsteht durch Oxydation von Sorbin mittelst Salpetersäure, ferner aus Dibrombernsteinsäure. Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von gew. Weinsäure mit etwas Wasser auf  $165^{\circ}$  während etwa 2 Tagen. Man trennt sie von unveränderter Weinsäure und zugleich in geringer Menge gebildeter Traubensäure mittelst des sauren Kaliumsalzes, das in Wasser leicht löslich ist. Bei höherer Temperatur ( $175^{\circ}$ ) entsteht mehr Traubensäure. Auch die Traubensäure kann durch Erhitzen für sich oder mit Wasser auf  $170$ — $180^{\circ}$  in inactive Weinsäure umgewandelt werden. Umgekehrt wird die inactive Weinsäure durch Erhitzen mit Wasser auf dieselbe Temperatur in Traubensäure übergeführt; es tritt in der Lösung zwischen beiden Säuren ein Gleichgewichtszustand ein, den man durch Absondern einer Säure und wiederholtes Erhitzen vollständig aufheben kann (Jungfleisch).

Die inactive Weinsäure ist in Wasser viel leichter löslich (10 Th. lösen sich in 8 Th. Wasser von  $15^{\circ}$ ), lenkt polarisirtes Licht nicht ab und kann auch nicht, wie die Traubensäure, in die activen Weinsäuren gespalten werden.

### Dreibasische Säuren.

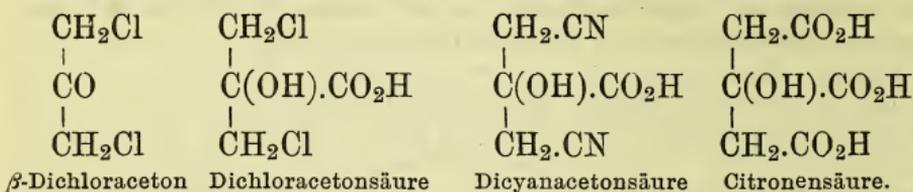
Carboxytartronsäure  $C_4H_4O_7 = C(OH)(CO_2H)_3$ , Oxyformyltricarbonsäure (S. 452), entsteht durch längere Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure und Pyrocatechin. Ihr Natriumsalz  $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$  bildet ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in  $CO_2$  und tartronsaures Natrium  $C_3H_2Na_2O_5$ . Durch Barytwasser entsteht aus dem Natriumsalz ein amorphes Baryumsalz  $(C_4HO_7)_2Ba_3 + 3H_2O$ . Scheidet man die Säure aus ihren Salzen ab, so zerfällt sie sogleich in  $CO_2$  und Tartronsäure.

Citronensäure  $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$ , Oxytricarbalylsäure (*Acidum citricum*), findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Johannisbeeren, Preiselbeeren, in der Runkelrübe und in einigen andern sauren Früchten. Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft.

Citronensaft wird aufgeköcht (zur Coagulation von Eiweissstoffen), filtrirt, mit Calciumcarbonat und Kalkmilch gesättigt.

Das ausgeschiedene Calciumsalz wird mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Synthetisch entsteht die Citronensäure aus  $\beta$ -Dichloraceton, indem die zunächst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure gebildete Dichloracetonsäure (S. 350) mittelst Cyankalium in das Cyanid übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird:



Beim Erhitzen zerfällt die Citronensäure in  $\text{H}_2\text{O}$  und Aconitssäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  (S. 454), welche durch Addition von  $2\text{H}$  in Tricarballylsäure  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$  übergeführt wird; sie kann daher als Oxytricarballylsäure bezeichnet werden.

Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in grossen rhombischen Prismen, schmilzt bei  $100^\circ$  und verliert das Krystallwasser erst gegen  $150^\circ$ . Sie löst sich in 4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwierig in Aether. Die wässrige Lösung wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen scheidet sich das tertiäre Calciumsalz aus, das auch in Kalilauge unlöslich ist (vergl. Weinsäure). Beim Erhitzen auf  $175^\circ$  zerfällt die Citronensäure in Wasser und Aconitssäure (v. S. 454). Beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Oxydation mittelst Salpetersäure zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure.

Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen. Das tertiäre Kaliumsalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Sättigen der Säure erhalten und bildet zerfliessliche Nadeln. Das secundäre Kaliumsalz  $\text{C}_6\text{H}_6\text{K}_2\text{O}_7$  ist amorph; das primäre Salz  $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet grosse Prismen. Alle drei sind in Wasser leicht löslich. Das tertiäre Calciumsalz  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (siehe oben) bildet ein krystallinisches Pulver. Das Silbersalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}_3\text{O}_7$  wird als weisser Niederschlag gefällt, der sich im Licht schwärzt.

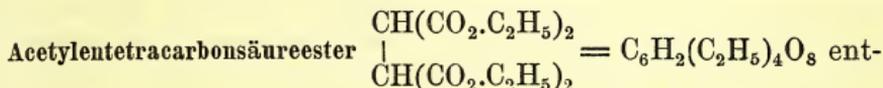
Die neutralen Ester werden durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die alkoholischen Lösungen der Citronensäure beim Erhitzen erhalten. Der Trimethylester  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})\cdot(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_3$  ist krystallinisch,

schmilzt bei  $79^{\circ}$  und destillirt gegen  $285^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung in Aconitsäureester und Wasser. Der Triäthylester  $C_3H_4(OH)(CO_2.C_2H_5)_3$  siedet gegen  $280^{\circ}$ .

Lässt man auf die Ester Acetylchlorid einwirken, so wird auch der alkoholische Wasserstoff ersetzt. Die Acetylverbindung  $C_3H_4(O.C_2H_3O)(CO_2.C_2H_5)_3$  siedet bei  $288^{\circ}$ . Bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Ester wird ebenfalls der alkoholische Wasserstoff ersetzt.

Citramid  $C_3H_4(OH)(CO.NH_2)_3$  ist durch Einwirkung von Ammoniak auf den Äthylester erhalten worden.

### Vierbasische Säuren.



steht durch Zusammenwirkung von Natriummalonsäureester  $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$  mit Chlormalonsäureester  $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$ , bildet lange glänzende Nadeln, schmilzt bei  $75^{\circ}$  und siedet bei  $305^{\circ}$ . Durch wässrige Kalilauge wird er unter Abspaltung von  $CO_2$  zu Äthylen-tricarbonsäure verseift (S. 452).

Durch Einwirkung von Natrium und Chloressigsäureester auf Äthylen-tricarbonsäureester entsteht der Ester der sog. Isoallylen-

tetracarbonsäure  $C(CO_2H)_2 \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{---} \text{CH} \text{C}_2\text{O}_2\text{H} \end{array}$ , welche bei  $151^{\circ}$  in  $CO_2$  und Tricarballylsäure  $CH(CO_2H) \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  zerfällt.

### Fünfwertthige Verbindungen.

Ein fünfwerthiger ungesättigter Alkohol ist der

Quercit  $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$ . Er findet sich in den Eichelkernen und wird durch Extraction mit Wasser gewonnen; die beigemengten Zuckerarten werden durch Gährung zerstört. Er krystallisirt in harten monoklinen Prismen, die bei  $235^{\circ}$  schmelzen, löst sich in 8 Th. Wasser und schmeckt süß. Die 5 Hydroxyle können in ihm durch Säureradicale vertreten werden. Das Pentaacetat  $C_6H_7(O.C_2H_3O)_5$ , durch Erhitzen von Quercit mit Essigsäureanhydrid entstehend, bildet eine amorphe zerfliessliche Masse. Sehr bemerkenswerth ist, dass beim Erhitzen von Quercit für sich oder

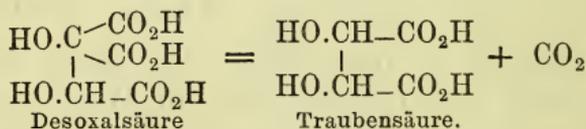
mit KOH oder HJ-Säure verschiedene Benzolderivate (Phenol, Chinon, Hydrochinon, Brenzcatechin) entstehen.

Eine ähnliche Constitution scheint auch der Pinit  $C_6H_{12}O_5$  zu besitzen. Er findet sich im Harz von *Pinus lambertina* und bildet warzige Krystalle, die gegen  $150^\circ$  schmelzen.

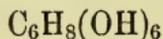
Quercit und Pinit gleichen schon ganz den Zuckerarten; sie schmecken süß und sind optisch activ, reduciren aber nicht Metallsalze und vergähren nicht mit Hefe.

Eine zweibasische trihydrische Säure der Grenzreihe ist die Aposorbinsäure  $C_5H_8O_7 = C_3H_3(OH)_3 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ . Sie entsteht neben Weinsäure durch Oxydation von Sorbin mittelst Salpetersäure und krystallisirt in kleinen Blättchen, die gegen  $110^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser leicht löslich und zweibasisch.

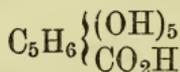
Eine dreibasische dihydrische Säure ist die Desoxalsäure  $C_5H_6O_8 = C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$ , Dioxyaethenyltricarbonsäure. Ihr Triäthylester  $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediäthylester und bildet grosse glänzende Prismen, die bei  $85^\circ$  schmelzen; löst sich in 10 Th. Wasser, leicht in Aether. Durch Verseifen des Esters mit Barytwasser, Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und langsames Eindunsten der Lösung bei  $40^\circ$  erhält man die freie Desoxalsäure als eine zerfliessliche krystallinische Masse. Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung, und beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf  $100^\circ$ , zerfällt die Desoxalsäure in  $CO_2$  und Traubensäure:  $C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$ . Die zwei Hydroxylgruppen des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Desoxalsäure, unter Abspaltung von  $CO_2$ , zu Bernsteinsäure reducirt. Ihre Structur und die Umwandlung in Traubensäure werden durch folgende Formeln ausgedrückt:



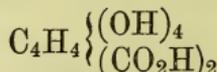
## Sechswerthige Verbindungen.



Mannit Dulcit  
Sorbit

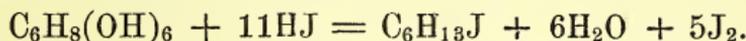


Mannitsäure  
Gluconsäure



Zuckersäure  
Schleimsäure.

Da in allen Alkoholen jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe trägt, so müssen wir schliessen, dass auch in den 6-werthigen Alkoholen, Mannit und Dulcit, die 6 Hydroxyle an 6 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Der Mannit leitet sich wahrscheinlich von dem normalen Hexan  $C_6H_{14}$  ab, da er durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure Hexyljodid bildet.



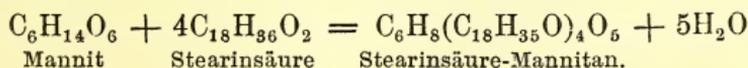
Der Dulcit giebt dasselbe Hexyljodid und scheint daher nur physikalisch isomer zu sein.

Mannit  $C_6H_{14}O_6$  findet sich ziemlich häufig in den Pflanzen, namentlich in der Lärche und in der Mannaesche (*Fraxinus ornus*), deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung verschiedener Zuckerarten und kann künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Traubenzucker wie auch auf Lävulose erhalten werden ( $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$ ). Man gewinnt den Mannit, indem man Manna mit Alkohol auskocht und die Lösung krystallisirt.

Der Mannit krystallisirt in feinen Nadeln oder rhombischen Prismen; löst sich in 5 Th. kalten Wassers, leicht in kochendem Alkohol, nicht aber in Aether. Er ist inactiv, schmeckt sehr süß und schmilzt bei 166°. Lässt man die wässrige Lösung mit Platinschwarz stehen, so entstehen Mannitose  $C_6H_{12}O_6$ . Durch Salpetersäure wird Mannit zu Zuckersäure  $C_6H_{10}O_8$  und Oxalsäure, durch Chamäleonlösung zu Ameisensäure, Oxalsäure und wenig Weinsäure oxydirt.

Beim Erhitzen auf 200° verliert der Mannit Wasser und geht in die Anhydride, Mannitan  $C_6H_{12}O_5$  und Mannid  $C_6H_{10}O_4$  über.

Aehnlich den Zuckerarten, bildet Mannit mit Basen Verbindungen, wie  $C_6H_{14}O_6.CaO$ . Beim Erhitzen mit organischen Säuren entstehen gewöhnlich Esterderivate des Mannitans:



Der Hexaacetylerster des Mannits  $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$  entsteht beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäure-anhydrid; er ist krystallinisch und schmilzt gegen 100°.

Erhitzt man Mannit mit conc. Salzsäure, so entsteht ein Dichlorhydrin  $C_6H_8\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$ , das in Blättchen krystallisirt.

Mit HBr-Säure entsteht ein Dibromhydrin  $C_6H_8\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right.$ .

Der Salpetersäure-ester  $C_6H_8(O.NO_2)_6$ , Nitromannit genannt, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit regenerirt.

Dulcitol  $C_6H_{14}O_6$ , Melampyrin, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitolmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker und Galactose erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süsslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Alkohol fast unlöslich. Schmilzt bei  $188^\circ$ . Der Hexaacetylerester  $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$  schmilzt bei  $171^\circ$ . Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcitol Schleimsäure.

Sorbit  $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  findet sich in den Vogelbeeren und bildet kleine in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verliert er das Krystallwasser und schmilzt gegen  $110^\circ$ .

Mannit, Dulcitol und Sorbit unterscheiden sich von den wahren Zuckerarten durch ihre Unfähigkeit durch Hefe zu gähren; ferner reduciren sie nicht alkalische Kupferlösung.

Isodulcitol  $C_6H_{14}O_6$  entsteht aus den Glycosiden Quercitrin und Xanthorammin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und bildet grosse, glasglänzende Krystalle, die bei  $93^\circ$  schmelzen. Bei  $100^\circ$  verliert er 1 Mol.  $H_2O$  und geht in Isodulcitan über  $C_6H_{12}O_5$ , das sich in Wasser wieder zu Isodulcitol löst. Durch sein Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D = +8,07$ ) und seine Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren nähert sich der Isodulcitol den Glycosen; er vermag aber nicht mit Hefe zu gähren.

## Einbasische Säuren.

**Mannitsäure**  $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_5 \\ CO_2H \end{array} \right.$ , durch Einwirkung von Platinschwarz auf wässrige Mannitlösung entstehend, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche gummiartige Masse. Sie scheint vorherrschend Salze mit 2 Aeq. der Metalle zu bilden.

**Gluconsäure**  $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_5 \\ CO_2H \end{array} \right.$  entsteht durch Oxydation von Dextrose und Rohrzucker mittelst Chlorwasser und Silberoxyd und bildet einen in Alkohol fast unlöslichen Syrup. Sie ist einbasisch und bildet ein gut krystallisirendes Baryum- und Calciumsalz  $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$ .

**Dextronsäure**  $C_6H_{12}O_7$  entsteht durch Oxydation von Dextrin und Stärke mit Bromwasser und Silberoxyd und scheint bei längerem Kochen ihrer Salze in Gluconsäure überzugehen.

In naher Beziehung zu den vorstehenden Säuren steht die **Lactonsäure**  $C_6H_{10}O_6$ , welche aus Milchzucker und Galactose bei der Einwirkung von Bromwasser und Silberoxyd gebildet wird. Eine zerfliessliche Krystallmasse, die bei  $100^\circ$  schmilzt, und alkalische Kupfer- und Silberlösung reducirt. Beim Erwärmen mit Silberoxyd wird sie zu Glycolsäure und Oxalsäure oxydirt.

Kocht man Dextrose oder Lävulose mit Kalkwasser, so entsteht das Calciumsalz der **Saccharinsäure**  $C_6H_{12}O_6$ , welche aus ihren Salzen abgeschieden sogleich in Wasser und ihr lactonähnliches Anhydrid — Saccharin  $C_6H_{10}O_5$  zerfällt. Letzteres bildet grosse Krystalle von bitterem Geschmack und schmilzt bei  $160^\circ$ . Es ist rechtsdrehend und reducirt bei längerem Kochen alkalische Kupferlösung (Ber. 13, 2212).

## Zweibasische Säuren.

**Zuckersäure**  $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_4 \\ (CO_2H)_2 \end{array} \right.$  entsteht durch Oxydation von Mannit, Rohrzucker, Glycose und vielen andern Kohlenhydraten mittelst Salpetersäure.

Man erhitzt Rohrzucker (1 Th.) mit gew. Salpetersäure (3 Th.) bis zum Eintreten einer heftigen Reaction, kühlt ab und erwärmt aufs Neue auf etwa  $50^\circ$ , bis die Entwicklung der braunen Dämpfe aufgehört hat. Hierauf verdünnt man mit Wasser ( $\frac{1}{2}$  Vol.), sättigt mit Kaliumcarbonat und fügt überschüssige Essigsäure hinzu. Nach einigen Tagen scheidet sich dann das primäre Kaliumsalz in harten Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Zur Gewinnung der freien Säure zerlegt man das Cadmiumsalz mittelst  $H_2S$ .

Die Zuckersäure bildet eine zerfliessliche gummiartige Masse und löst sich leicht in Alkohol. Aus Rohrzucker dargestellt, lenkt ihre Lösung nach rechts ab und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Bräunt sich bei 100° und zersetzt sich. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure bildet sie Rechtsweinsäure und Oxalsäure.

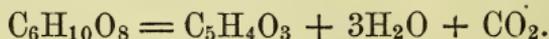
Sie bildet saure und neutrale Salze. Das primäre Kaliumsalz  $C_6H_9KO_8$  und das Ammoniumsalz  $C_6H_9(NH_4)O_8$  krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich; die Salze der Schwermetalle sind unlöslich.

Der Diaethylester  $C_4H_4(OH)_4 \begin{matrix} \swarrow CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \searrow CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Bildet mit Ammoniak das Amid  $C_4H_4(OH)_4 \begin{matrix} \swarrow CO \cdot NH_2 \\ \searrow CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ , ein weisses Pulver. Lässt man auf den Ester Acetylchlorid einwirken, so entsteht die Tetraacetylverbindung  $C_4H_4(O \cdot C_2H_3O)_4 \begin{matrix} \swarrow CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \searrow CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ ; in Wasser unlösliche Prismen, die bei 61° schmelzen.

**Schleimsäure**  $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4 \left\{ \begin{matrix} (OH)_4 \\ (CO_2H)_2 \end{matrix} \right.$  entsteht durch Oxydation von Dulcit, Milchzucker, Galactose und fast aller Gummiarten.

1 Th. Milchzucker wird mit 2 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) in derselben Weise erwärmt wie Rohrzucker (S. 467). Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Schleimsäure als krystallinisches Pulver aus.

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in 60 Th. kochenden Wassers löst; in kaltem Wasser und in Alkohol ist sie fast unlöslich. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Durch andauerndes Kochen mit Wasser geht sie in die isomere Paraschleimsäure über. Beim Kochen mit Salpetersäure zerfällt sie in Traubensäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und bildet Pyroschleimsäure, die überdestillirt:



Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht durch Reduction der 4 Hydroxylgruppen Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4 = C_4H_8(CO_2H)_2$ .

Das neutrale Kalium- und Ammoniumsalz  $C_6H_8(NH_4)_2O_8$  krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich ;

die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz  $C_6H_8Ag_2O_8$  wird als unlöslicher Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sich das neutrale Ammoniumsalz in  $NH_3$ , Wasser und Pyrrol  $C_4H_5N$ .

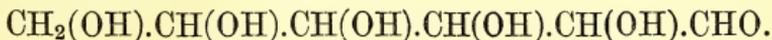
Der Diaethylester  $C_4H_4(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$  wird durch Erwärmen von Schleimsäure und Alkohol mit Schwefelsäure gewonnen. Er ist krystallinisch, löst sich in heissem Wasser und schmilzt bei  $158^\circ$ . Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm die Tetraacetylverbindung, die bei  $177^\circ$  schmilzt.

## Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Gruppe von Verbindungen mit 6 oder einem Multiplum von 6 Atomen Kohlenstoff, in welchen das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff dasselbe ist wie im Wasser. Sie sind als Derivate der 6-werthigen Grenzalkohole  $C_6H_{14}O_6$  aufzufassen. Man unterscheidet unter ihnen folgende drei Gruppen:

$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Traubenzucker oder Dextrose	Rohrzucker	Dextrin
Fruchtzucker oder Lävulose	Milchzucker	Gummi
Galactose	Mycose	Glycogen
Arabinose	Melitose	Stärke
	Melicitose	Cellulose.

Die Körper der ersten Gruppe, welche Glycosen genannt werden, enthalten 2 Atome Wasserstoff weniger als die sechswerthigen Grenzalkohole  $C_6H_8(OH)_6$ , und können einige derselben durch nascirenden Wasserstoff in letztere übergeführt werden; so entsteht aus Dextrose und Lävulose Mannit, während Galactose Dulcit bildet. In Folge dieses Verhaltens, wie auch wegen ihrer Fähigkeit ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren, wurden die Glycosen als Aldehyde der Grenzalkohole aufgefasst, nach der Formel



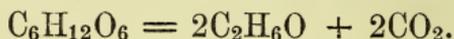
Da aber die Reductionsfähigkeit nicht allein der Aldehydgruppe CHO, sondern auch einigen anderen Atomgruppierungen eigen ist (v. S. 183), und die allen Aldehyden zukommende Reaction, durch  $SO_2$  entfärbte Rosanilinsalzlösungen zu röthen,

bei den Glycosen nicht eintritt, — so erscheint es möglich, dass dieselben als Ketonalkohole (v. S. 259), nach der Formel

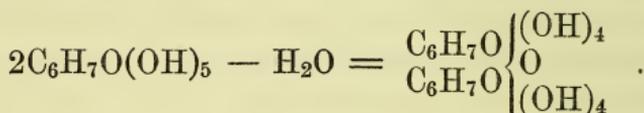


aufzufassen sind (v. Ber. 13, 2344 und 14, 2530).

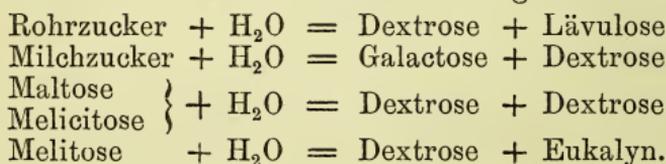
Sehr charakteristisch für die Glycosen ist ihre Gährungsfähigkeit durch Hefe, wobei sie in Alkohol und  $\text{CO}_2$  zerfallen:



Die Körper der zweiten Gruppe  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  bilden die wahren Zuckerarten und sind als Anhydridverbindungen der Glycosen zu betrachten, entstanden durch Zusammentritt von zwei Moleculen unter Ausscheidung von  $1\text{H}_2\text{O}$ . Sie stehen zu den Glycosen in ähnlicher Beziehung, wie das Diaethylenglycol zum Glycol oder das Diglycerin zum Glycerin und können daher auch Disaccharate genannt werden:



Es wird dies dadurch bestätigt, dass sie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wieder 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen und in 2 Moleculen der Glucosen zerfallen. So giebt:



Durch Hefe werden sie (mit Ausnahme von Maltose) nicht direct vergohren, sondern zerfallen zunächst in die sie componirenden Glycosen.

Die Körper der dritten Gruppe, von der empirischen Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , besitzen wahrscheinlich alle ein höheres Moleculargewicht, da sie beim Kochen mit verdünnten Säuren gewöhnlich in mehrere Kohlenhydrate zerfallen. So entstehen aus der Stärke Maltose und Dextrin, dem wenigstens die verdoppelte Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  zukommt. Man kann sie daher als Polysaccharate bezeichnen.

Die Kohlenhydrate finden sich sehr häufig in den Pflanzen, einige auch in thierischen Organismen. Die Zellmembrane aller Pflanzen bestehen aus Cellulose und enthalten

Stärke, Gummi und verschiedene Zuckerarten abgelagert. Die Glycosen sind meist in den reifen Früchten enthalten.

Directe synthetische Methoden zur Darstellung der Kohlenhydrate sind nicht näher bekannt; es sind jedoch zuweilen süß schmeckende zuckerähnliche Substanzen künstlich erhalten worden — so bei der Einwirkung starker Basen auf Oxymethylen  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ .

Fast alle Kohlenhydrate lenken in Lösungen die Polarisationsebene theils nach rechts, theils nach links ab. Das specif. Drehungsvermögen (v. S. 45) ist meist durch die Temperatur und die Concentration der Lösung beeinflusst. Ferner zeigen die Lösungen häufig die Erscheinung, dass sie nach einigem Stehen ein anderes Drehungsvermögen besitzen (Birotaion und Semirotaion, vergl. Traubenzucker). Der Eintritt der constanten Rotation kann meist durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht werden. Die Bestimmung des Drehungsvermögens der Lösung einer bestimmten Zuckerart mittelst des Saccharimeters wird häufig zur Ermittlung ihres procentischen Gehaltes angewandt — optische Zuckerprobe.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden alle Kohlenhydrate in Glycosen gespalten (siehe oben). Eine ähnliche Zersetzung erleiden sie durch die Einwirkung verschiedener ungeformter Fermente (eiweissartiger Körper unbekannter Zusammensetzung), wie der Diastase, welche sich beim Keimen von Gerste und andern Körnerfrüchten bildet, der Synaptase oder des Emulsins, das in süßen und bitteren Mandeln enthalten ist. Aehnlich wirken das lösliche Ferment der Hefe, ferner Speichel, Bauchspeichel und andere thierische Secrete. So wird durch Hefe Rohrzucker in Dextrose und Lävulose gespalten; Stärke in Dextrin und Maltose.

Viele Kohlenhydrate erleiden leicht durch Gährung eine weitergehende Zersetzung; dieselbe ist fast stets durch die Anwesenheit lebender mikroskopischer Organismen verursacht, deren Keime in der Luft vorhanden sind. Es muss daher die Zersetzung (Gährung) als das Produkt des Lebensprocesses dieser Organismen aufgefasst werden, zu dessen Unterhaltung gewisse Bedingungen nöthig sind: eine be-

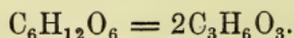
stimmte Temperatur und Verdünnung der Lösung, Anwesenheit von Eiweissstoffen, mineralischen Salzen, Luft, und dergl. Genauer sind folgende Gährungsarten bekannt.

Die Alkoholgährung wird durch Hefe bewirkt, welche aus kleinen (0,01 Mm. grossen) Zellen des Hefepilzes (*Sacharomyces cerevisiae* und *vini*) besteht, die sich beim Gähren durch Knospenbildung vermehren. Die Alkoholgährung findet bei Temperaturen von 3—35° C. statt und verläuft am schnellsten bei 20—30°. Zur Einleitung derselben ist anfangs Sauerstoff nothwendig, später geht sie auch ohne Luftzutritt vor sich. Bei dieser Gährung zerfallen die Glycosen hauptsächlich in Alkohol und Kohlendioxyd:  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ . Zugleich entstehen etwas Glycerin (bis zu 2,5 %), Bernsteinsäure (0,6 %) und Fuselöle. Die Glycosen gähren direct; Dextrose etwas schneller als Lävulose. Die Disaccharate  $C_{12}H_{22}O_{11}$  werden zuerst durch das lösliche Ferment der Hefe in Glycosen gespalten; ihre Gährung geht daher langsamer vor sich und bedarf einer grösseren Menge Hefe.

Ausser durch *Sacharomyces*arten wird die Alkoholgährung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo* hervorgerufen. Sehr interessant sind die verschiedenartigen Gährungserscheinungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden (Ber. 9, 46) und scheint es, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohol) bei der gew. Hefegährung durch dieselben verursacht ist.

Alkoholgährung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer  $CO_2$ -Atmosphäre verweilen.

Die Milchsäure-gährung, bei welcher die Glycosen, Rohrzucker, Milchzucker und die Gummiarten, direct in Milchsäure zerfallen:



wird durch stäbchenförmige Organismen (Bakterien) bewirkt, deren Entwicklung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (fauler Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (vergl. S. 344). Die günstigste Temperatur beträgt 30—50°. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsäuren Salze die Buttersäure-gährung, welche durch das Auftreten anderer stabförmiger Organismen verursacht wird (vgl. S. 220):  $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$ .

Beider schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereihte Zellen (von 0,001 Mm. Durchmesser) auftreten, wird Traubenzucker unter Entwicklung von  $CO_2$  in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch Mannit und Milchsäure.

Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien bräunen sich die Glycosen und verwandeln sich in humusartige Körper. Die Di- und Poly-saccharate sind beständiger. Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat entsteht aus allen Oxalsäure. Aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen (vermittelt durch Weinsäure) scheiden die Glycosen  $C_6H_{12}O_6$  beim Erwärmen Kupferoxydul aus, und zwar reducirt 1 Mol. Glycose sehr nahe 5 Atome Cu als  $Cu_2O$ . Es beruht hierauf das gew. massanalytische Verfahren der Zuckerbestimmung mittelst der sog. Fehling'schen Flüssigkeit. Die Di- und Polysaccharate reduciren letztere selbst nicht beim Kochen; nur Maltose reducirt beim Erwärmen, Milchzucker erst beim Kochen. Es müssen daher die nicht reducirenden Zuckerarten, zur Bestimmung nach diesem Verfahren, zuerst durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycosen umgewandelt (invertirt) werden. Aehnlich reduciren die Glycosen, ferner Maltose und Milchzucker, auch die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen.

Man bereitet die Fehling'sche Flüssigkeit gewöhnlich, indem man 34,64 Gr. krystallisirtes Kupfersulfat in Wasser löst, dann 200 Gr. Seignettesalz und 600 Ccm. Natronlauge vom specif. Gewicht 1,12 hinzufügt und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. 10 Ccm. dieser Lösung verlangen zur vollständigen Reduction 0,05 Gr. Glycose. Da das Ende der Reduction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich häufig das ausgeschiedene Kupferoxydul gewichtsanalytisch zu bestimmen (Ber. 13, 826).

Aus einer Lösung von essigsauerm Kupfer, die mit wenig Essigsäure versetzt ist (13,3 Gr. Kupferacetat und 2 Gr. Eisessig auf 200 Cc. Wasser gelöst — Barfoed'sches Reagens), wird durch die Glycosen schon bei gew. Temperatur  $Cu_2O$  reducirt, während Maltose erst beim Erwärmen einwirkt.

Viele Kohlenhydrate besitzen die Fähigkeit sich mit Basen, wie  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $PbO$ , zu Verbindungen zu vereinigen, welche man Saccharate nennt, und die den Alkoholaten entsprechen. Auch mit  $NaCl$  und einigen anderen Salzen bilden sie krystallinische Verbindungen.

Ferner kann der Wasserstoff der Hydroxylgruppen auch durch Säureradicale vertreten werden. Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäureester (sog. Nitrokörper). Die Ester der Essigsäure werden am besten durch

Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, namentlich bei Gegenwart von Wasser-entziehendem Natriumacetat dargestellt und gelingt es so meist alle Hydroxyle zu substituieren.

Da die Elementaranalyse meist keine sichere Entscheidung über die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen giebt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen; in vielen Fällen wendet man besser Magnesia an (Ber. 12, 1531).

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf die Kohlenhydrate entstehen, ähnlich wie bei den ein- und mehrwerthigen Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (Ber. 12, 2016).

Ester der Zuckerarten mit organischen Säuren finden sich vielfach in den Pflanzen und werden Glycoside genannt. So sind die Gerbstoffe Glycoside aromatischer Säuren. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, wie auch durch Einwirkung von Fermenten, werden alle Glycoside in ihre Componenten gespalten.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure werden wie es scheint alle Kohlenhydrate, besonders leicht die Lävulose, in Lävulinsäure ( $\beta$ -Acetopropionsäure, S. 271) umgewandelt. Durch Einwirkung von Chlorwasser und Silberoxyd entsteht aus Dextrose Gluconsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ , (S. 467), mit Silberoxyd allein Glycolsäure; während aus Milchzucker und Lactose Lactonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  gebildet wird (S. 467). Beim Kochen von Dextrose und Lävulose mit Kalk entsteht Saccharinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (S. 467). Durch alkalische Kupferlösung wird Dextrose hauptsächlich zu Tartronsäure  $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$  oxydirt. Durch conc. Salpetersäure werden fast alle Kohlenhydrate entweder zu Zuckersäure oder zu Schleimsäure oxydirt; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich.

### 1. Glycosen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

**Traubenzucker, Dextrose**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_5$ , (s. S. 469) findet sich (stets neben Lävulose) in sehr vielen süßen Früchten und im Honig, und ist auch in thierischen Organismen enthalten — in besonders reichlicher Menge im Harn bei der zuckrigen Harnruhr (*Diabetes mellitus*). Er entsteht bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker, Stärke, Cellulose und viele Glycoside (v. S. 470). Man gewinnt ihn am besten (fabrikmässig) aus Stärke, welche nur Dextrose bildet.

Stärke (50 Th.) wird in kochende verdünnte Schwefelsäure (100 Th. Wasser und 5 Th.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) eingetragen, wobei sie sich zu Dextrin löst, welches durch mehrstündiges Kochen unter Druck in Dextrose umgewandelt wird (v. Ber. 13, 1761). Hierauf sättigt man die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, filtrirt den Gyps ab, entfärbt die Lösung mittelst Thierkohle und dampft ein. Der so gewonnene Traubenzucker des Handels bildet eine amorphe compacte Masse und enthält meist nur 60% Dextrose, neben Dextrin-artigen Substanzen (20%) und Wasser. Durch Krystallisation aus Weingeist kann aus ihm reine Dextrose mit 1 Mol. Wasser abgeschieden werden. Der sog. hart krystallisirte Traubenzucker (von Anthon), von unbekannter Darstellung, ist  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Aus dem Honig, einem Gemenge von Dextrose und Lävulose, kann man die Dextrose abscheiden, indem man denselben auf porösen Thonplatten ausbreitet. Die gelöste Lävulose wird aufgesogen und es hinterbleibt Dextrose als körnig krystallinische Masse. Durch Waschen mit Alkohol entzieht man derselben die leichter lösliche Lävulose.

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallisirten Traubenzucker, indem man in 80% Alkohol, der mit  $\frac{1}{15}$  Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, feingepulverten Rohrzucker einträgt, so lange derselbe beim Schütteln sich noch löst. Aus der abgossenen Lösung krystallisirt Traubenzucker aus (Zeitschr. analyt. Chem. 15, 192 u. Jour. pract. Chem. 21, 244).

Der Traubenzucker krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in Warzen, die aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehen; er erweicht bei  $60^\circ$ , schmilzt bei  $86^\circ$ , und verliert bei  $110^\circ$  das Krystallwasser. Aus heissem absolutem Alkohol krystallisirt der Traubenzucker ohne Wasser in feinen Prismen, die meist warzenförmig gruppirt sind und bei  $146^\circ$  schmelzen. 100 Th. Wasser von  $15^\circ$  lösen 81,6 Th.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  und 97,8 Th.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ .

Die wässrige Lösung von Traubenzucker zeigt *Birottation*, d. h. eine frisch bereitete Lösung lenkt nahe doppelt so stark die Polarisationssebene ab, als nach dem Stehen; die Ablenkung wird bei gew. Temperatur erst nach 24 Stunden constant, während beim Kochen die Constanz schon in einigen Minuten eintritt. Ferner nimmt die specif. Drehung der Dextrose mit der Concentration beträchtlich zu. Das wahre Drehungsvermögen der Dextrose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , in wasserfreier Lösung gedacht (v. S. 45) bei  $+20^\circ$  ist:  $A_D = +58,7$  (Tollens).

Der Traubenzucker besitzt einen weniger süßen Geschmack als der Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines. Er löst sich in Schwefelsäure ohne Schwärzung auf; durch Alkalien wird er bald gebräunt. Er reducirt die Edelmetalle aus ihren Salzen (ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung), fällt Quecksilber aus alkalischer Quecksilbercyanidlösung, und (beim Erwärmen) Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydlösungen (S. 473). Essigsäures Kupferoxyd wird beim Erwärmen zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reducirt (Unterschied von Dextrin). Eisenoxydsalze, auch Ferridecyankalium, werden zu Oxydulsalzen reducirt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird Traubenzucker in Mannit verwandelt; zugleich entstehen Aethyl-, Isopropyl- und  $\beta$ -Hexylalkohol.

Mit Baryt und Kalk bildet der Traubenzucker Saccharate, welche durch Alkohol gefällt werden, wie  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{CaO}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{BaO}$ . Mit Chlornatrium entstehen verschiedene Verbindungen, von denen  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn ausscheidet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen die Diacetyl- und die Triacetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O} \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3 \end{array} \right.$ ; letztere ist in Wasser schwer löslich,

Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht die sog. Acetochlorhydrose  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4 \end{array} \right.$ , eine krystallinische Masse, welche durch Salpetersäure in die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4 \end{array} \right.$  übergeht.

**Fruchtzucker, Lävulose**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  findet sich in den meisten süßen Früchten, zugleich mit einer gleichen Menge Dextrose; es scheint, dass in den Pflanzen zuerst Rohrzucker entsteht, der durch ein Ferment sogleich in Dextrose und Lävulose gespalten wird. Er findet sich ferner im Honig (neben Dextrose). Der durch Kochen von Rohrzucker mit Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten entstehende Invertzucker besteht aus einem Gemenge gleicher Theile Lävulose und Dextrose; letztere krystallisirt namentlich im Sonnenlicht aus.

Zur Darstellung von Lävulose mengt man 10 Th. Invertzucker

mit 6 Th. Calciumhydrat und 40 Th. Wasser. Aus der erhaltenen Masse wird die flüssig gebliebene Kalkverbindung der Dextrose abgepresst und es hinterbleibt die feste Kalkverbindung der Lävulose. Man zersetzt dieselbe mittelst Oxalsäure, filtrirt den oxalsauren Kalk ab und verdampft die Lösung.

Am leichtesten erhält man die Lävulose aus Inulin durch Erhitzen mit Wasser, in dem letzteres vollständig in Lävulose umgewandelt wird.

Die Lävulose bildet einen dicken Syrup, der bei 100° zu einer gummiartigen, zerfliesslichen Masse eintrocknet. Zieht man den Syrup wiederholt mit kaltem absolutem Alkohol aus, so krystallisirt die Lävulose allmählig in feinen seideglänzenden Nadeln, von der Formel  $C_6H_{12}O_6$ , die bei 95° schmelzen und bei 100° Wasser verlieren. Löst sich in Wasser und Alkohol leichter als Dextrose und lenkt die Polarisationsebene nach links ab, und zwar stärker als Dextrose. Das specifische Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur stark ab; der Einfluss der Concentration ist noch nicht untersucht. Bei 14° beträgt  $[\alpha]_D^{14}$  gegen  $-104^\circ$ . In Folge dessen ist der Invertzucker (Dextrose + Lävulose) links drehend. Die Lävulose gährt durch Hefe langsamer als Dextrose; bei der Gärung von Invertzucker enthält daher die Lösung zuletzt nur Lävulose. Durch Einwirkung von Chlor und Silberoxyd auf die wässrige Lösung entsteht Glycolsäure (nicht Gluconsäure, wie aus der Dextrose, S. 474).

Allen übrigen Reactionen nach verhält sich die Lävulose der Dextrose ganz ähnlich und reducirt alkalische Kupferlösung in demselben Verhältniss wie Dextrose. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure giebt sie, gleich letzterer, Zuckersäure, inact. Weinsäure und Oxalsäure; durch Natriumamalgam wird sie in Mannit verwandelt.

Galactose  $C_6H_{12}O_6$ , Lactose, entsteht neben Dextrose aus Milchsucker beim Kochen mit verdünnten Säuren; ferner aus solchen Gummiarten, welche mit Salpetersäure oxydirt viel Schleimsäure bilden. Sie krystallisirt in zu Warzen gruppirten feinen Nadeln oder Blättchen, und ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose; in Alkohol ist sie fast unlöslich. Die Lösung lenkt nach rechts ab und zeigt ähnlich dem Traubenzucker Birotation. Sie reducirt leicht alkalische Kupferlösung, gährt aber nicht mit Hefe (Ber. 13, 2305) und bildet mit NaCl keine Verbindung.

Durch Salpetersäure wird sie zu Schleimsäure oxydirt; mit Natriumamalgam bildet sie Dulcit.

Arabinose  $C_6H_{12}O_6$  entsteht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von solchen Gummiarten, welche mit Salpetersäure oxydirt wenig oder gar keine Schleimsäure bilden (Ber. 14, 1271). Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Krystalldrusen, ist rechtsdrehend, reducirt alkalische Kupferlösung, gährt aber nicht mit Hefe. Mit Salpetersäure bildet sie keine Schleimsäure.

Zu den Glycosen gehören wahrscheinlich noch Sorbin, Inosit, Eukalin und Dambose.

Sorbin  $C_6H_{12}O_6$  findet sich in den Vogelbeeren und bildet grosse Krystalle, die sehr süß schmecken. Reducirt alkalische Kupferlösung, ist aber mit Hefe nicht gährungsfähig. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert. Bei Gegenwart von Kreide und faulem Käse erleidet es die Milchsäuregähmung. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure entstehen Weinsäure, Traubensäure und Aposorbinsäure (S. 464); mit Chlor- und Silberoxyd entsteht Glycolsäure.

Inosit  $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ , Phaseomannit, findet sich in vielen thierischen Organen, namentlich in den Herzmuskeln und im Lungengewebe; ferner auch in verschiedenen Pflanzen, besonders in unreifen Bohnen (von *Phaseolus vulgaris*), aus welchen er durch Ausziehen mit Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten wird.

Er krystallisirt mit  $2H_2O$  in grossen rhombischen Tafeln oder Prismen, die an der Luft verwittern und schmilzt bei  $210^\circ$ . Löst sich in 16 Th. Wasser von  $10^\circ$  und schmeckt süß. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird er nicht verändert. Er ist inactiv, reducirt nicht die Kupferlösung und gährt nicht mit Hefe, erleidet aber die Milchsäuregähmung. Besonders charakteristisch ist folgende Reaction. Verdampft man Inosit mit etwas Salpetersäure bis fast zur Trockne, fügt ammoniakalische Chlorcalciumlösung hinzu und verdampft wieder vorsichtig, so färbt sich die Lösung schön rosenroth.

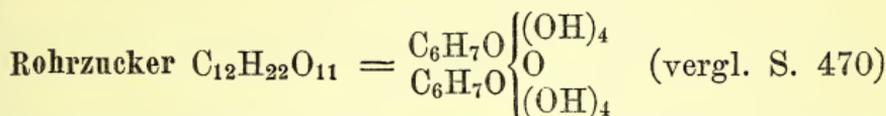
Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht der Hexasalpetersäureester  $C_6H_6(O.NO_2)_6$  (Nitroinosit) — ein gelbes, krystallinisch erstarrendes Oel, das bei raschem Erhitzen und durch Stoss stark explodirt.

Eucalyn  $C_6H_{12}O_6$  wird durch Spaltung von Melitose erhalten und bildet einen dicken Syrup. Es dreht die Polarisationssebene nach rechts; reducirt nicht die Kupferlösung und ist nicht gährungsfähig.

Dambose  $C_6H_{12}O_6$ , durch Erhitzen aus dem Dambonit mit HJ-Säure erhalten, krystallisirt in 6-seitigen dicken Prismen und schmilzt bei  $212^\circ$ . Sein Dimethylaether  $C_6H_{10}(CH_3)_2O_6$ , Dambonit genannt, findet sich im afrikanischen Kautschuk, aus welchem er durch Alkohol ausgezogen werden kann; er ist kry-

stallinisch, in Wasser leicht löslich; schmilzt bei 190° und sublimirt gegen 200°. Der Monomethyläther  $C_6H_{11}(CH_3)O_6$ , Bornesit, aus dem Borneokautschuck, schmilzt bei 175° und sublimirt gegen 205°.

## 2. Disaccharate $C_{12}H_{22}O_{11}$ .



findet sich im Saft vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr, in einigen Ahornarten und in den Runkelrüben (10—15%), aus denen er fabrikmässig dargestellt wird. Während die Glycosen hauptsächlich in den Früchten vorkommen, ist der Rohrzucker meist im Stamme der Pflanzen enthalten.

Die technische Gewinnung des Rohr- oder Rübenzuckers ist in chemischer Beziehung sehr einfach. Der ausgepresste oder durch Diffusion gewonnene Saft wird mit etwas Kalkmilch aufgekocht (geschieden), um die Säuren zu sättigen und die Eiweissstoffe zu fällen. Der mit  $CO_2$  saturirte und durch Thierkohle filtrirte Dünnsaft wird im Zweikörperapparat (von Robert) concentrirt und der Dicksaft dann in Vacuumapparaten zu einem Syrup eingedampft, aus welchem sich beim Erkalten der feste Rohrzucker abscheidet. Der so gewonnene Rohrzucker wird weiter durch Abschleudern in Centrifugen und Decken mit reiner Zuckerlösung gereinigt — raffinirter Zucker.

Die vom krystallinischen Zucker abgeschiedene syrupförmige Mutterlauge, Melasse genannt, enthält gegen 50% Rohrzucker, dessen Krystallisation durch die Anwesenheit von Salzen und anderen Substanzen verhindert wird. Dieselbe wird entweder durch Gähren auf Spiritus und Schlempekohle verarbeitet, oder man scheidet aus ihr vortheilhafter nach dem Osmose- und Elutionsverfahren den Rohrzucker ab. Nach dem letztern Verfahren werden aus der Melasse mittelst Kalk zunächst schwer lösliche Kalksaccharate dargestellt (s. unten), welche man durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol (Elution) von den Beimengungen befreit. Die gereinigten Saccharate werden dann durch Kohlensäure zerlegt (saturirt) und der gewonnene Dünnsaft, wie oben ausgeführt, weiter verarbeitet.

Der Rohrzucker krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Lösungen in grossen monoklinen Prismen und löst sich in  $\frac{1}{3}$  Th. Wasser von mittlerer Temperatur; in Alkohol ist er schwierig löslich. Das sp. Gew. beträgt 1,606. Die wäs-

serige Lösung lenkt nach rechts ab, der Einfluss der Concentration auf die specif. Drehung ist gering; letztere nimmt aber (umgekehrt wie bei Traubenzucker) mit der Concentration ab. Das wahre Drehungsvermögen  $A_D$  beträgt bei  $20^\circ$   $64,1^\circ$  (s. S. 45). Der Rohrzucker schmilzt bei  $160^\circ$  und erstarrt beim Abkühlen zu einer amorphen glasigen Masse (Gerstenzucker), welche nach längerer Zeit wieder krystallinisch und undurchsichtig wird. Auf  $190-200^\circ$  erhitzt, verwandelt er sich in eine braune, nicht mehr krystallisationsfähige Masse — Caramel genannt, welche zum Färben von Liqueuren dient.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt der Rohrzucker in Dextrose und Lävulose (Invertzucker). Mit conc. Schwefelsäure gemischt, verwandelt er sich in schwarze, humusartige Körper. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Zuckersäure, inact. Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Basen bildet der Rohrzucker Saccharate (S. 473). Wässrige Zuckerlösung löst Kalk leicht auf; kocht man die Lösung, so scheidet sich die Verbindung  $(C_{12}H_{22}O_{11})_2 \cdot 3CaO$  ab, die in Wasser schwer löslich ist. Alkohol fällt aus der Kalklösung die leicht lösliche Verbindung  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$ . Beim Kochen von Zuckerlösung mit Bleiglätte entsteht  $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ . Die Verbindung  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$  krystallisirt aus der Lösung beider Körper in kleinen zerfliesslichen Krystallen aus.

Erhitzt man Rohrzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf  $160^\circ$ , so entsteht der Octacetylester  $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot C_2H_3O)_8$  — eine weisse, in Wasser und Essigsäure unlösliche Masse.

Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht das Tetranitrat  $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$  (Nitrosaccharose), eine weisse Masse, die heftig explodirt.

Milchzucker  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , Lactose, ist bis jetzt nur im Thierreich aufgefunden worden und findet sich in der Milch der Säugethiere, in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Secreten.

Man gewinnt den Milchzucker aus den Molken, der Flüssigkeit, welche bei der Käsebereitung nach Ausscheidung des Caseins hinterbleibt. Dieselben werden zur Krystallisation eingedampft, und der ausgeschiedene Milchzucker durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Der Milchzucker krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen, harten rhombischen Prismen. Löst sich in 6 Th.

kalten oder  $2\frac{1}{2}$  Th. heissen Wassers und schmeckt schwach süß; in Alkohol ist er unlöslich. Die wässerige Lösung dreht nach rechts und zeigt Birotation (S. 475). Nach Eintritt der constanten Drehung durch Erhitzen variirt das sp. Drehungsvermögen beträchtlich mit der Concentration. Bei  $140^{\circ}$  verliert der Milchzucker das Krystallwasser, bräunt sich, schmilzt bei  $205^{\circ}$  und erleidet weiter Zersetzung. Aehnlich den Glycosen reducirt er ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Kochen. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Galactose und Dextrose; gährt mit Hefe nur schwierig, erleidet aber leicht die Milchsäuregärung. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt er Zuckersäure, Schleimsäure und die weitem Oxydationsproducte. Bei der Einwirkung von Bromwasser und Silberoxyd entsteht Lactonsäure  $C_6H_{10}O_6$  (S. 467).

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein Octoacetylerster. Eine sog. Nitrolactose krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen.

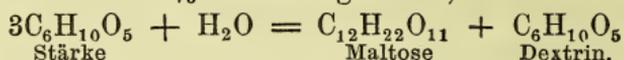
Melitose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  findet sich in der australischen Manna (von *Eucalyptus*-arten) und krystallisirt mit  $3H_2O$  in feinen Nadeln, die wenig süß schmecken. Bei  $100^{\circ}$  entweichen  $2H_2O$ , bei  $130^{\circ}$  auch das dritte Molecül Wasser. Die wässerige Lösung lenkt nach rechts ab. Reducirt nicht die Kupferlösung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Hefe zerfällt sie in Dextrose und Eucalyn (S. 478), das nicht gährungsfähig ist.

Melicitose  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , findet sich im Saft von *Pinus Larix* und ist dem Rohrzucker sehr ähnlich, von dem sie sich durch ihr stärkeres Drehungsvermögen und einen weniger süßen Geschmack unterscheidet.

Mycose  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ , Trehalose, findet sich in einigen Pilzen, im Mutterkorn und in der orientalischen *Trehala*. Unterscheidet sich vom Rohrzucker durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, grössere Beständigkeit und stärkeres Rotationsvermögen.

Maltose  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$  ist die bei der Einwirkung von Malzdiastase (S. 471) auf Stärke (beim Branntwein- und Biermaischen) neben Dextrin entstehende, direct gährungsfähige Zuckerart (früher für Dextrose gehalten). Ferner entsteht sie als Zwischenproduct bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke und von Fermenten (Diastase, Speichel, Pankreas) auf Glycogen (S. 484).

Bei der normalen Verzuckerung von verkleisterter Stärke durch Diastase bei einer Temperatur von 50—63° werden sehr nahe  $\frac{2}{3}$  Maltose und  $\frac{1}{3}$  Dextrin gebildet, nach der Gleichung



Die bei höheren Temperaturen (über 63°) entstehende Maltosemenge nimmt beständig ab, bis zu 75°, wo die Wirkung der Diastase aufgehoben wird (Ber. 12, 949). Diese Verhältnisse sind für die Branntwein- und Bierfabrikation von Bedeutung. Bei der ersteren wird die durch Verzuckerung bei 60° gewonnene Maische abgekühlt und mit Hefe versetzt, wobei die Maltose direct vergäht und das Dextrin durch die Nachwirkung der Diastase zunächst in Traubenzucker verwandelt und dann vergohren wird; die Vergäherung der Stärke ist daher eine nahezu vollständige. Bei der Bierbrauerei wird dagegen die verzuckerte Maische aufgeköcht zur Zerstörung der Diastase, so dass bei der Einwirkung von Hefe fast nur die Maltose vergäht

Zur Darstellung von Maltose wird durch Kochen mit Wasser verkleisterte Stärke bei 60° mit Diastase (Malz) verzuckert, die Lösung aufgeköcht, das Filtrat zum Syrup eingedampft und durch starken Alkohol die Maltose entzogen (Jour. pract. Chem. 21, 276, Ber. 12, 2120).

Die Maltose wird meist als harte weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten und ist dem Traubenzucker ihren Eigenschaften nach sehr ähnlich. Sie vergäht direct mit Hefe und reducirt alkalische Kupferlösung, aber nur  $\frac{2}{3}$  so viel als Traubenzucker; 100 Th. Maltose entsprechen ihrem Reductionsvermögen nach 66—67 Th. Traubenzucker. Auf das Barfoed'sche Reagens (S. 473) wirkt sie erst beim Erwärmen ein. Ihr Drehungsvermögen ist durch die Temperatur und Concentration der Lösung nur wenig beeinflusst,  $[\alpha]_D = +150,0^\circ$ .

Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Traubenzucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird sie gleich letzterem zu Zuckersäure, durch Chlor und Silberoxyd zu Gluconsäure (S. 467) oxydirt.

### Kohlenhydrate $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .

Stärke, Amylum  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  oder  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31}$  findet sich in vielen Pflanzenzellen in Gestalt mikroskopischer runder oder länglicher Körner abgelagert, die eine organisirte Structur

besitzen. Die Grösse der Körner wechselt bei verschiedenen Pflanzen von 0,002—0,185 Mm. Lufttrockene Stärke enthält 10—20% Wasser; über Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das erst bei 100° entweicht. Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser quellen sie bei 50° auf, platzen, lösen sich theilweise und bilden eine schleimige filtrirbare Lösung — den Stärkekleister, welcher die Polarisationsebene nach rechts lenkt. Der lösliche Theil wird Granulose genannt, der unlösliche Stärkecellulose. Alkohol fällt aus der Lösung ein weisses in Wasser lösliches Pulver — lösliche Stärke. Besonders charakteristisch für Stärke, sowohl die gelöste als die in Körnern, ist ihre Blaufärbung durch Jod; die Färbung verschwindet beim Erhitzen und erscheint wieder nach der Abkühlung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke in Dextrose übergeführt. Beim Erhitzen auf 160—200° verwandelt sie sich in Dextrin. Durch Einwirkung von Malzdiastase wird sie in Dextrin und Maltose verwandelt.

Concentrirte Schwefelsäure löst Stärke zu einer Schwefelsäure-Verbindung, welche mit Basen Salze bildet. Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht die Triacetylverbindung  $C_6H_7O_2(O.C_2H_5O)_3$ , eine amorphe Masse, welche mit Alkalien wieder Stärke regenerirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure entstehen Nitrate.

Andere Stärke-ähnliche Substanzen sind:

Paramylon  $C_6H_{10}O_5$  findet sich in Gestalt weisser Körner in der Infusorienart *Euglena viridis*. Es gleicht der gewöhnlichen Stärke, wird aber durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

Lichenin  $C_6H_{10}O_5$ , Moosstärke, findet sich in vielen Flechten, so im isländischen Moos (*Cetraria islandica*), welchen es durch Kochen mit Wasser entzogen wird. Die Lösung geseht zu einer Gallerte, welche zu einer harten Masse eintrocknet und mit kochendem Wasser wieder eine Gallerte bildet. Durch Jod wird es schmutzig blau gefärbt.

Inulin findet sich in den Wurzeln der Georginen, der Cichorie und vieler Compositae (wie *Inula Helenium*) und bildet ein weisses Pulver, das sich in kochendem Wasser klar auflöst. Durch Jod wird es gelb gefärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es vollständig in Lävulose verwandelt.

Glycogen  $C_6H_{10}O_5$ , Leberstärke findet sich in der Leber der Säugethiere, und stellt, durch Alkohol aus der Lösung gefällt, ein mehrlartiges Pulver dar, das mit kaltem Wasser einen Kleister bildet und beim Erwärmen sich auflöst. Durch Jod wird es rothbraun gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Dextrose, durch Fermente in Maltose umgewandelt.

**Gummiarten**  $C_6H_{10}O_5$ . Man versteht unter Gummi in den Pflanzen sehr verbreitete, amorphe durchsichtige Substanzen, die mit Wasser schon in der Kälte klebende Flüssigkeiten bilden und durch Alkohol gefällt werden. Sie sind geruch- und geschmacklos. Einige von ihnen lösen sich ganz klar in Wasser auf, während andere nur aufquellen und sich durch Papier nicht filtriren lassen; erstere bezeichnet man als eigentliche Gummiarten, letztere als Pflanzenschleime. Durch verdünnte Säuren werden sie in Lactose und Arabinose übergeführt (s. S. 478).

**Dextrin** (Stärkegummi, Leicom). Man versteht unter diesem Namen in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Substanzen, die als Zwischenproducte bei der Umwandlung von Stärke in Dextrin entstehen, — so beim Erhitzen von Stärke für sich auf  $170-200^\circ$ , beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstehen hierbei verschiedene Modificationen: Amylodextrin, Erythro-dextrin, Achroodextrin, die noch nicht genügend untersucht sind. Sie bilden gummiartige amorphe Massen, deren wässrige Lösungen rechtsdrehend sind — daher der Name Dextrin. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung selbst nicht beim Kochen und sind nicht direct gährungsfähig; bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergäährt (in der Branntweinmaische).

Im Grossen bereitet man das Dextrin, welches häufig als Ersatz von Gummi dient, indem man Stärke mit 2%-iger Salpetersäure befeuchtet, an der Luft austrocknen lässt und auf  $110^\circ$  erhitzt.

**Arabin, Gummi**, fliesst aus vielen Pflanzen flüssig aus und erstarrt zu einer durchsichtigen, glasähnlichen amorphen Masse, die sich in Wasser leicht klar auflöst. Das arabische oder Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der Arabinsäure oder Gummisäure, welche man rein erhält,

indem man die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und Alkohol hinzufügt. Sie fällt dann als weisse, amorphe Masse aus, welche bei 100° getrocknet glasartig wird und die Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$  zeigt. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Durch basisches Bleiacetat wird das Gummi aus seinen Lösungen gefällt. Die wässerige Lösung lenkt nach links ab. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure, Weinsäure und Oxalsäure oxydirt.

**Bassorin**, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandtheil des Traganthgummis (aus Astragalusarten), des Bassoragummis und des Kirsch- und Pflaumengummis (welche letztere auch Arabin enthalten). Es quillt mit Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, die sich nicht filtriren lässt; in Alkalien löst es sich leicht auf.

**Cellulose**  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , Holzfaserstoff, Lignose, bildet den Hauptbestandtheil der Zellenwände aller Pflanzen und zeigt eine organisirte Structur. Zur Gewinnung von reiner Cellulose digerirt man Pflanzenfasern, am besten Watte, successive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether, wobei alle Beimengungen (die incrustirenden Substanzen) entzogen werden und die Cellulose als weisse, amorphe Masse hinterbleibt. Feines, sog. schwedisches Filtrirpapier besteht aus fast ganz reiner Cellulose.

Die Cellulose ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in der ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd unverändert auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren, verschiedene Alkalisalze und durch Zuckerlösung als Gallerte gefällt, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver bildet. In concentrirter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf und löst sich zu einem Kleister, aus welchem Wasser einen stärkeähnlichen Körper (Amyloid) fällt, der durch Jod blau gefärbt wird. Nach längerer Einwirkung von Schwefelsäure löst sich die Cellulose zu Dextrin, das durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung in Traubenzucker übergeht.

Taucht man ungeleimtes Filtrirpapier kurze Zeit in Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{2}$  Volum Wasser verdünnt ist, und wäscht

dann mit Wasser aus, so entsteht das sog. Pergamentpapier (vegetabilisches Pergament), das dem gewöhnlichen Pergament sehr ähnlich ist und vielfache Anwendung findet.

Erhitzt man Cellulose (Baumwolle) mit Essigsäure-anhydrid auf  $180^{\circ}$ , so entsteht die Hexaacetyl-Verbindung  $C_{12}H_{14}O_4(O.C_2H_3O)_6$ , eine amorphe Masse, die sich in conc. Essigsäure löst.

Bei der Einwirkung kalter conc. Salpetersäure, oder besser eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose oder Baumwolle entstehen Salpetersäureester, sog. Nitrocellulosen. Dass diese Körper nicht Nitroverbindungen, sondern wahre Ester der Salpetersäure sind, ergibt sich daraus, dass sie bei der Einwirkung von Alkalien in Cellulose und Salpetersäure gespalten werden (vergl. S. 436). Auch durch Schwefelalkalien und Ferrochlorid wird Cellulose regenerirt, indem der Stickstoff als Ammoniak oder Stickstoffoxyd entweicht. Durch Eisensulfat in conc. salzsaurer Lösung wird nur Stickoxyd entwickelt (Ber. 13, 172).

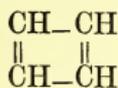
Je nach der Einwirkungsart zeigen die entstehenden Produkte verschiedene Eigenschaften. Taucht man reine Baumwolle während etwa 3—10 Minuten in ein kaltes Gemenge von 1 Th. Salpetersäure ( $NO_3H$ ) mit 2—3 Th. Schwefelsäure und wäscht dann sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man Schiessbaumwolle (Pyroxylin). Dieselbe ist in Alkohol und Aether, wie auch in dem Gemenge beider, unlöslich, und explodirt sehr heftig, wenn sie in geschlossenem Raum durch Schlag oder Percussion entzündet wird. An der Luft angezündet verbrennt sie heftig, aber ohne zu explodiren. Taucht man längere Zeit Baumwolle in ein warmes Gemenge von 20 Th. gepulvertem Salpeter mit 30 Th. conc. Schwefelsäure, so erhält man lösliches Pyroxylin, das sich in einem Gemenge von Aether mit wenig Alkohol auflöst. Die Lösung, Collodium genannt, hinterlässt beim Verdunsten das Pyroxylin in Gestalt eines dünnen, durchsichtigen, in Wasser unlöslichen Häutchens und dient zum Verkleben von Wunden und in der Photographie.

Ihrer Zusammensetzung nach stellt die explosive unlösliche Schiessbaumwolle Cellulosehexanitrat  $C_{12}H_{14}(O.NO_2)_6O_4$  dar, während das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin we-

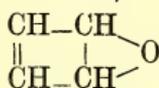
sentlich aus dem Tetranitrat  $C_{12}H_{16}(O.NO_2)_4O_6$  und dem Pentanitrat  $C_{12}H_{15}(O.NO_2)_5O_5$  besteht (Ber. 13, 186).

### Gruppe des Furfurans und Pyrrols.

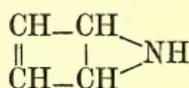
Vom Furfuran  $C_4H_4O$  und Pyrrol  $C_4H_5N = C_4H_4.NH$  leitet sich eine Reihe von Verbindungen ab, welche in ihrem Gesamtverhalten sich den Benzolderivaten nähern. Man nahm an, dass ihnen allen ein, zwischen dem Acetylen  $C_2H_2$  und Benzol  $C_6H_6$  stehender, hypothetischer Kohlenwasserstoff  $C_4H_4$ , Tetrol genannt, zu Grunde liegt, von welchem zunächst die beiden Stammsubstanzen Furfuran und Pyrrol deriviren, — nach den Formeln



Tetrol

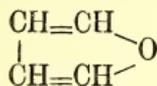


Furfuran

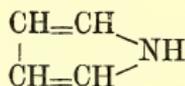


Pyrrol.

Man glaubte hieraus für ihr den Benzolverbindungen analoges Verhalten eine Erklärung zu finden. Es erscheint jedoch wahrscheinlicher, dass im Furfuran und Pyrrol (und in allen ihren durch Ersetzung von Wasserstoff entstehenden Derivaten) nicht eine solche geschlossene Kohlenstoffkette enthalten ist, sondern dass sie nach den Formeln



Furfuran



Pyrrol

constituirt sind. Nach der in diesen Formeln zum Ausdruck kommenden Anschauung, ist in ihnen, ähnlich wie in den Lactonen (S. 337) und in den Indolkörpern, eine Kette von 4 C-Atomen durch Sauerstoff, resp. Stickstoff geschlossen. In allen solchen Verbindungen zeigt der aus 5 Atomen bestehende geschlossene Ring eine beträchtliche Beständigkeit (ähnlich wie das Benzol).

### Furfurangruppe.

Furfuran  $C_4H_4O$ , früher Tetrolphenol genannt, entsteht aus der Brenzschleimsäure  $C_4H_3O.CO_2H$  beim Destilliren ihres Baryumsalzes mit Natronkalk und scheint auch im Vorlauf des Fichtenholzöles enthalten zu sein. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei  $32^\circ$  siedet. Durch Salzsäure wird es in ein unlösliches Pulver verwandelt. Neben dem Furfurol findet sich im Fichtenholzöl ein bei  $63^\circ$  siedender Körper  $C_5H_6O = C_4H_3O.CH_3$ , Sylvan genannt, welcher wahrscheinlich ein Methylfurfuran darstellt (Ber. 13, 881):

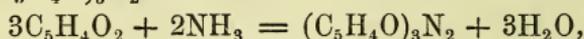
Furfuralkohol  $C_5H_6O_2 = C_4H_3O.CH_2.OH$  (die einwerthige Gruppe  $C_4H_3O$  wird *Furfur* genannt) entsteht aus seinem Aldehyde Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, und wird durch Aether als ein farbloser Syrup extrahirt, der gummiartig eintrocknet. Durch Salzsäure wird er grün gefärbt.

Furfurol  $C_5H_4O_2 = C_4H_3O.CHO$ , der Aldehyd des Furfuralkohols, entsteht durch trockene Destillation von Zucker und durch Destillation von Kleie mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid.

Zur Darstellung destillirt man 1 Th. Weizenkleie mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit 3 Th. Wasser verdünnt ist. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, mit Kochsalz versetzt und nochmals die Hälfte abdestillirt. Nach Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Furfurol aus dem Destillate als Oel aus (Ann. 156, 198).

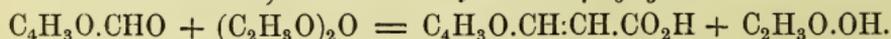
Das Furfurol bildet ein angenehm riechendes farbloses Oel, das sich an der Luft bräunt; sp. Gew. 1,163 bei 13°. Es siedet bei 162° und löst sich in 12 Th. Wasser von 13°, sehr leicht in Alkohol. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehydes, giebt mit primärem Natriumsulfit die krystallinische Verbindung  $C_5H_4O_2.SO_3NaH$ , wird durch Natriumamalgam in Furfuralkohol übergeführt und durch Silberoxyd zu Brenzschleimsäure oxydirt. Ebenso wird es durch alkoh. Kalilauge in Furfuralkohol und Brenzschleimsäure verwandelt. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt.

Beim Stehen von Furfurol mit wässerigem Ammoniak entsteht Furfuramid  $(C_5H_4O)_3N_2$ :



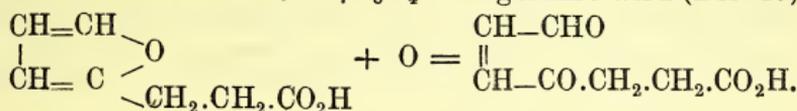
ähnlich wie aus Benzaldehyd Hydrobenzamid gebildet wird. Das Furfuramid scheidet sich in weissen Krystallen ab, die bei 117° schmelzen und in Alkohol und Aether löslich sind. Durch Kochen mit Wasser oder Säuren wird es in Furfurol und  $NH_3$  zerlegt. Beim Erhitzen auf 120° verwandelt es sich in das isomere Furfurin, eine bei 116° schmelzende krystallinische Base, die mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Aehnlich den Aldehyden der Benzolklasse vermag das Furfurol mit den Anhydriden der Fettsäuren ungesättigte Säuren zu bilden (vgl. Zimtsäure). So entsteht mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) die Furfuracrylsäure  $C_7H_6O_3$ :



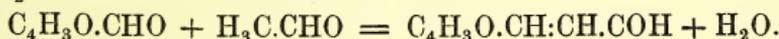
Dieselbe krystallisirt in langen Nadeln, die bei 135° schmelzen, riecht zimtartig und ist in Wasser schwer löslich. Durch conc.

Salzsäure und Salpetersäure wird sie grün gefärbt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus ihr die Furfurpropionsäure  $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$  (bei  $50^\circ$  schmelzend), welche durch Bromwasser in Furonsäurealdehyd  $C_7H_8O_4$  übergeführt wird (Ber. 10, 695):



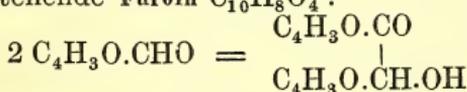
Letzteres wird weiter durch Silberoxyd zu Furonsäure  $C_7H_8O_5 = C_5H_6O(CO_2H)_2$  oxydirt. (In ähnlicher Weise entsteht aus Brenzschleimsäure Fumarsäurealdehyd und Fumarsäure, S. 490.) Die Furonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei  $180^\circ$  schmelzen. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrofuronsäure  $C_7H_{10}O_5$  übergeführt, aus welcher beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor  $\alpha$ -Pimelinsäure  $C_5H_{10}(CO_2H)_2$  entsteht (S. 410) (Ber. II, 1358).

Aehnlich wie mit den Anhydriden der Fettsäuren condensirt sich das Furfurol (gleich allen Aldehyden — s. S. 188) mit den Fettaldehyden zu ungesättigten Aldehyden. Die Reaction erfolgt beim Erwärmen des Gemenges mit verdünnter Natronlauge. So entsteht aus Furfurol und Aldehyd oder Paraldehyd Furfuracrolein  $C_7H_6O_2$ :



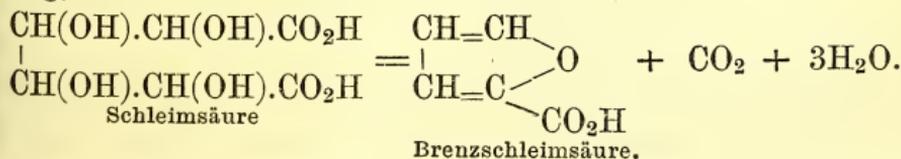
Das Furfuracrolein krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei  $51^\circ$  schmelzen, und wird durch Silberoxyd zu Furfuracrylsäure oxydirt.

Ferner erleidet das Furfurol in alkoholischer Kalilösung durch Cyankalium eine ähnliche Umwandlung wie Benzaldehyd (s. Benzoin). Das hierbei entstehende Furoin  $C_{10}H_8O_4$ :



bildet bei  $135^\circ$  schmelzende Krystalle und wird in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu Furil  $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$  oxydirt, welches dem Benzil entspricht. Das Furil krystallisirt in goldgelben Nadeln und schmilzt bei  $162^\circ$  (Ber. 13, 1334).

**Brenzschleimsäure**  $C_5H_4O_3 = C_4H_3O.CO_2H$  entsteht durch Oxydation von Furfurol mit Silberoxyd oder alkoh. Kalilösung, und durch Destillation von Schleimsäure:



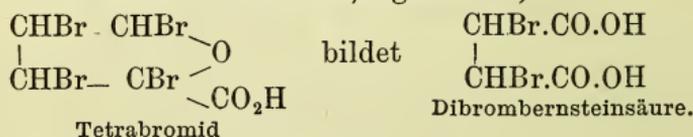
Man destillirt Schleimsäure aus einer Retorte, sättigt das Destillat mit Soda, verdampft zur Trockne, übersättigt den Rückstand mit Schwefelsäure und extrahirt die freie Brenzschleimsäure mit Aether.

Vortheilhafter gewinnt man die Brenzschleimsäure aus Furfurol durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung; es scheidet sich brenzschleimsaures Kali ab, das vom Furfuralkohol durch Aether getrennt wird (Ann. 165, 279).

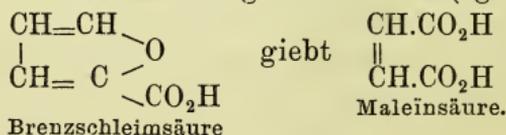
Die Brenzschleimsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die bei 134° schmelzen; sie sublimirt schon gegen 100°. Aus der wässerigen Lösung wird durch Eisenchlorid ein gelbrother Niederschlag gefällt; bei Gegenwart von Isobrenzschleimsäure erscheint eine grünliche Färbung.

Die Brenzschleimsäure ist einbasisch. Das Baryumsalz  $(C_5H_3O_3)_2Ba$  bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Silbersalz  $C_5H_3O_3Ag$  krystallisirt in Blättchen. Der Aethyl-ester  $C_5H_3O_3.C_2H_5$  wird durch Destillation der Säure mit Alkohol und Salzsäure gewonnen und bildet eine krystallinische Masse, die bei 34° schmilzt und bei 210° siedet. Das Chlorid  $C_4H_3O.COCl$  entsteht durch Destillation der Säure mit  $PCl_5$  und siedet bei 170°. Mit Ammoniak entsteht aus ihm das Amid  $C_4H_3O.CO.NH_2$ , ein in Wasser löslicher krystallinischer Körper, der bei 143° schmilzt und mit  $PCl_3$  das Furfurnitril  $C_4H_3O.CN$  giebt. Letzteres ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit und siedet bei 147°.

Mit Bromdampf bildet die Brenzschleimsäure ein Tetrabromid  $C_5H_4Br_4O_3$ , das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird (letztere ist vielleicht durch Umlagerung der Isodibrombernsteinsäure entstanden, vgl. S. 404):



Durch Einwirkung von Bromwasser wird die Brenzschleimsäure unter Abspaltung von  $CO_2$  in Fumarsäure übergeführt, indem vielleicht zunächst Maleinsäure gebildet wird (vgl. S. 412):



Durch überschüssiges Brom entsteht aus der Brenzschleimsäure die sog. Mucobromsäure  $C_4H_2Br_2O_3 = C_2Br_2 \begin{array}{l} \diagup CHO \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ , welche

als der Halbaldehyd der Dibrommaleinsäure aufzufassen ist. Sie bildet glänzende Blättchen, die bei 120° schmelzen, und wird durch Salpetersäure oder Silberoxyd in Dibrommaleinsäure übergeführt. Durch Baryt entstehen aus der Mucobromsäure Malonsäure,  $\beta$ -Dibromacrylsäure und Brompropionsäure (s. S. 239). Die in analoger Weise aus der Brenzschleimsäure entstehende Mucoclorsäure  $C_4H_2Cl_2O_3$  schmilzt bei 125°.

Durch Einwirkung von Bromwasser auf Dibrombrenzschleimsäure  $C_5H_2Br_2O_3$  (aus dem Tetrabromide durch Alkalien erhalten) entsteht Dibrommaleinsäurealdehyd  $C_2Br_2 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , welcher bei 88° schmilzt und durch Oxydation in Mucobromsäure übergeführt wird.

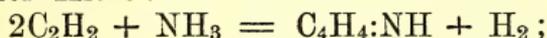
Eine der Brenzschleimsäure isomere Säure, die Isobrenzweinsäure  $C_5H_4O_3$  entsteht zugleich mit ersterer bei der Destillation von Schleimsäure und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 82° und sublimirt schon unter 100° in Blättchen. Isomer mit beiden Säuren ist ferner die Pyrocomensäure (s. S. 455).

Beim Erhitzen von Schleimsäure mit HBr-Säure auf 100° entsteht die sog.

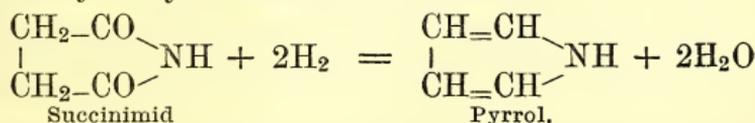
Dehydroschleimsäure  $C_6H_4O_5 = C_4H_2O \begin{matrix} \text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ , welche als carboxylirte Brenzschleimsäure aufzufassen ist. Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und zerfällt beim Erhitzen ohne zu schmelzen in  $CO_2$  und Brenzschleimsäure.

### Pyrrolgruppe.

Pyrrol  $C_4H_5N = C_4H_4:NH$  ist zuerst im Steinkohlentheer aufgefunden worden und auch im Knochenöl enthalten; es entsteht durch directe Vereinigung von Acetylen mit Ammoniak in der Hitze:



ferner durch Destillation des neutralen Ammoniumsalzes von Schleimsäure und Zuckersäure, wie auch von brenzschleimsaurem Ammonium und von Carbopyrrolsäure. Sehr interessant ist seine Bildung aus Succinimid beim Erhitzen mit Zinkhydroxyd-haltendem Zinkstaub:



Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und bei 126—127° siedet; sp. Gew. 0,9752 bei 12,5°. In Wasser ist es wenig

löslich, leicht in Alkohol und Aether. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth. Das Pyrrol ist eine schwache Base, die sich in verdünnten Säuren nur wenig löst. Durch Salzsäure wird es unter Wärme- und Ammoniakentwicklung in ein amorphes braunes Pulver verwandelt — Pyrrolroth  $C_{12}H_{14}N_2O(?)$  genannt.

Das Pyrrol ist ein secundäres Amin. Mit Essigsäureanhydrid bildet es Acetylpyrrol  $C_4H_4:N(C_2H_3O)$ , das bei  $80^\circ$  schmilzt. Kalium löst sich in Pyrrol zu Pyrrolkalium  $C_4H_4NK$ , einem weissen amorphen Pulver, das in Aether unlöslich ist und durch Wasser in Pyrrol und KOH zerlegt wird. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Pyrrolkalium werden alkylierte Pyrrole  $C_4H_4NR$  gebildet. Dieselben entstehen auch, analog der Bildung des Pyrrols, durch trockene Destillation der Aminalsalze der Schleimsäure und Zuckersäure, wie auch aus alkylierten Succinimiden.

Methylpyrrol  $C_4H_4:N.CH_3$  siedet bei  $112-113^\circ$ ; sp. Gew. 0,9203 bei  $10^\circ$ . Aethylpyrrol  $C_4H_4:N.C_2H_5$  siedet bei  $131^\circ$ ; sp. Gew. 0,9042 bei  $10^\circ$ . Amylpyrrol  $C_4H_4:N.C_5H_{11}$  siedet bei  $180-184^\circ$ .

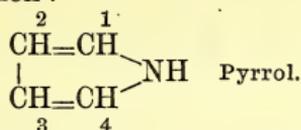
Die alkylierten Pyrrole sind dem Pyrrol sehr ähnlich, werden aber durch Säuren weniger leicht verändert. Das Aethylpyrrol vereinigt sich mit Bromwasser zu dem Tetrabromide  $C_4H_4.Br_4:N.C_2H_5$ , das aus heissem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei  $90^\circ$  schmilzt.

Isomer mit diesen alkylierten Pyrrolen  $C_4H_4:NR$  sind die durch Eintritt von Alkylen in die Gruppe  $C_4H_4$  derivirenden homologen Pyrrole, welche noch die Imidgruppe enthalten. Dieselben finden sich im Knochenöl (oleum animale Dippeli), welches bei der Thierkohlefabrikation durch Glühen von Knochen erhalten wird.

Das Knochenöl stellt ein Gemenge von verschiedenartigen Substanzen dar. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) werden die basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) entzogen. Das rückbleibende Oel enthält Nitrile der Fettsäuren (von der Propionsäure bis zur Stearinsäure), welche durch Kochen mit gepulvertem Aetzkali verseift werden können, ferner Benzolkohlenwasserstoffe, Pyrrol und dessen Homologe (Ber. 13, 65 und 14, 1108).

Da das Pyrrol eine unsymmetrische Constitution besitzt, so können durch Ersetzung der an Kohlenstoff gebundenen H-Atome verschiedene Isomere entstehen. Zur Unterscheidung derselben

kann man die Stellung der H-Atome, ähnlich wie beim Benzol, mit Zahlen bezeichnen:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellungen 2 und 3; erstere kann man als  $\alpha$ -, letztere als  $\beta$ -Stellungen bezeichnen. Die von der Brenzschleimsäure derivirende Pyrrolcarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}).\text{CO}_2\text{H}$  enthält die Carboxylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung.

Methylpyrrole  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}).\text{CH}_3$ , Homopyrrole. Beide Isomere,  $\alpha$ - und  $\beta$ -, finden sich in der bei  $140\text{--}150^\circ$  siedenden Fraction des Knochenöles, konnten aber noch nicht getrennt werden. Beim Schmelzen mit Aetzkali bilden sie die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren (s. unten). In reinem Zustande sind sie aus den entsprechenden Methylpyrrolcarbonsäuren  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NH})\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  durch Abspaltung der Carboxylgruppe erhalten worden.  $\alpha$ -Methylpyrrol siedet bei  $147\text{--}148^\circ$ ,  $\beta$ -Methylpyrrol bei  $142\text{--}143^\circ$ .

Dimethylpyrrol  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NH})(\text{CH}_3)_2$  bei  $165^\circ$ , und Trimethylpyrrol  $\text{C}_4\text{H}(\text{NH})(\text{CH}_3)_3$  bei  $180\text{--}195^\circ$  siedend, scheinen ebenfalls aus je 2 Isomeren zu bestehen (Ber. 14, 1342).

$\alpha$ -Pyrrolcarboxylsäure  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}).\text{CO}_2\text{H}$ , Carbopyrrolsäure, aus ihrem Amide und durch Schmelzen von  $\alpha$ -Methylpyrrol mit KOH erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen und schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei  $191^\circ$ . Ihre wässrige Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt. Rasch erhitzt zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Pyrrol.

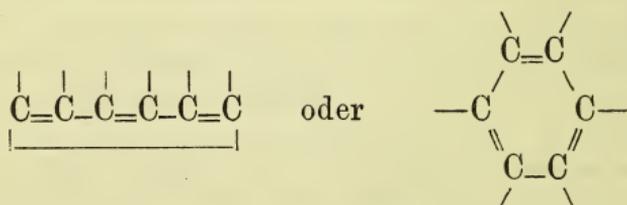
Ihr Amid  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}).\text{CO}.\text{NH}_2$  entsteht neben Pyrrol bei der Destillation von brenzschleimsaurem Ammonium und bildet glänzende Blättchen, die bei  $173^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in  $\text{NH}_3$  und  $\alpha$ -Pyrrolcarboxylsäure zerlegt.

$\beta$ -Pyrrolcarboxylsäure  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}).\text{CO}_2\text{H}$  entsteht beim Schmelzen von  $\beta$ -Methylpyrrol mit KOH und durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf Pyrrolkalium. Krystallisirt in feinen Nadeln, die bei  $161\text{--}162^\circ$  schmelzen. Die wässrige Lösung wird durch Bleizucker gefällt. Durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf die Natriumverbindungen der Methylpyrrole entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylpyrrolcarboxylsäure  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NH})\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , erstere bei  $169,5^\circ$ , letztere bei  $142,4^\circ$  schmelzend. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt zerfallen sie in  $\text{CO}_2$  und die entsprechenden Methylpyrrole.

## II. Klasse.

### Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf den von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Anschauungen — Benzoltheorie von Kekulé. Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol  $C_6H_6$  darstellt. Die Structur dieses Benzolkerns ist eine derartige, dass die 6 C-Atome eine geschlossene ringförmige Kette bilden, indem sie wahrscheinlich mit einander abwechselnd ein- und zweiwerthig gebunden sind, wie das durch folgende Darstellungen verdeutlicht wird:

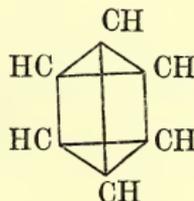
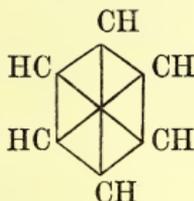


An jedes der 6 C-Atome ist im Benzol ( $C_6H_6$ ) 1 Wasserstoffatom gebunden; alle anderen aromatischen Verbindungen leiten sich durch Ersetzung des Wasserstoffs ab und sind daher Derivate des Benzols.

Die Annahme von drei zweiwertigen Kohlenstoffbindungen (ähnlich wie in den ungesättigten Fettkörpern) erklärt am einfachsten die Fähigkeit der Benzolderivate, Additionsproducte mit

2, 4 und 6 Atomen Chlor, Brom oder Wasserstoff zu bilden (s. S. 505); sie veranschaulicht am deutlichsten die synthetischen Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 504), des Naphtalins, Phenanthrens etc. und scheint ferner auch aus dem grösseren Refractionsvermögen der Benzolverbindungen gefolgert werden zu müssen (vgl. S. 44).

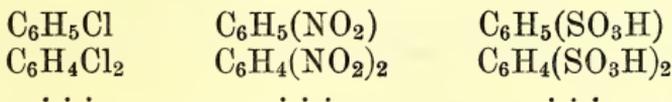
Nach einer anderen Anschauungsweise, welche wesentlich auf der Annahme einer räumlichen Gruppierung der Atome beruht, ist im Benzolkern jedes C-Atom mit 3 anderen C-Atomen einwerthig gebunden, nach dem Schema



Darnach bestehen im Benzolkern 9 einwerthige Kohlenstoffbindungen, wofür die Verbrennungswärme des Benzols sprechen würde (s. Ber. 13, 1808), falls die auf Grund weniger Thatsachen abgeleiteten Gesetzmässigkeiten sich als allgemein gültig erweisen. Als chemischer Grund für die Annahme, dass im Benzolkern die C-Atome mit je 3 anderen C-Atomen verbunden sind, gilt die isolirt stehende Thatsache, dass bei der Oxydation einiger Benzolverbindungen Carboxyltartronsäure  $C(OH)(CO_2H)_3$  gebildet wird (vgl. S. 461). Immerhin stellt auch nach dieser Anschauungsweise der Benzolkern eine geschlossene Kette von 6 C-Atomen dar.

Die geschlossene Benzolkette zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit aus, indem sie nur schwierig durch chemische Einwirkungen auseinander gerissen oder zerstört werden kann. Dieselbe Beständigkeit zeigen auch fast alle Benzolderivate. Sie sind in ihren äussern Eigenschaften meist besser charakterisirt, leichter krystallisirbar und reaktionsfähiger als die Fettkörper.

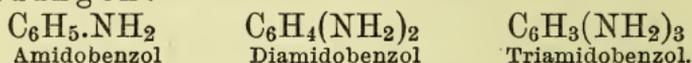
Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die Halogene und die Gruppen Nitro und Sulfo ersetzt werden:



Die *Bindung* der Halogenatome im Benzol ist eine weit *festere* als in den Methanderivaten; dieselben können meistens nicht mittelst doppelter Umsetzung gegen andere Gruppen

ausgetauscht werden. Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidverbindungen:

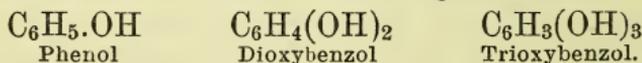


Als Zwischenprodukte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperclassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (v. S. 157).

Das Benzol besitzt einen mehr negativen Charakter als die Methankohlenwasserstoffe; die Phenylgruppe  $C_6H_5$  steht gleichsam zwischen den positiven Alkylen  $C_nH_{2n+1}$  und den negativen Säureradicalen. Es zeigt sich das in der geringeren Basicität der Phenylamine (wie  $C_6H_5.NH_2$ ) im Vergleich zu den Alkylaminen. Das Diphenylamin ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>NH ist eine noch schwächere Base; ihre Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Das Triphenylamin ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>N endlich vermag nicht mehr Salze zu bilden.

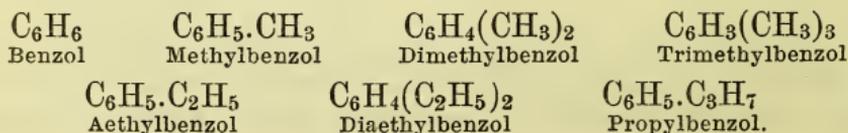
Das gleiche zeigt sich in den Hydroxylderivaten, die, ungleich den Alkoholen, einen mehr säureähnlichen Charakter besitzen. Die Phenole (wie  $C_6H_5.OH$ , Carbonsäure) bilden mit basischen Hydroxyden leicht Metallderivate; das Trioxybenzol  $C_6H_3(OH)_3$  (Pyrogallussäure) reagirt schon ganz wie eine Säure.

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:



Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei C-Affinitäten gebunden (v. S. 104) und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

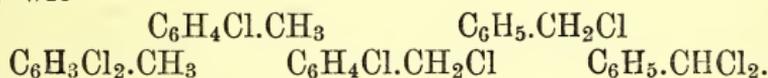
Durch Eintritt von Kohlenwasserstoffgruppen  $C_nH_{2n+1}$  in das Benzol deriviren die homologen Benzolkohlenwasserstoffe:



Ferner existiren ungesättigte Kohlenwasserstoffe :

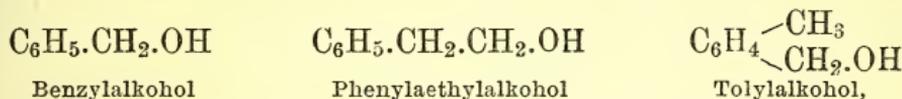


In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitengruppen ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, deriviren verschiedene Isomere, wie

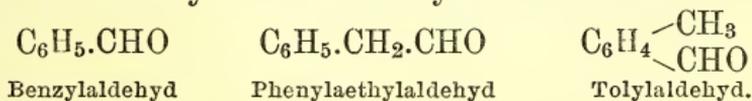


Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren, wie in den Methanderivaten.

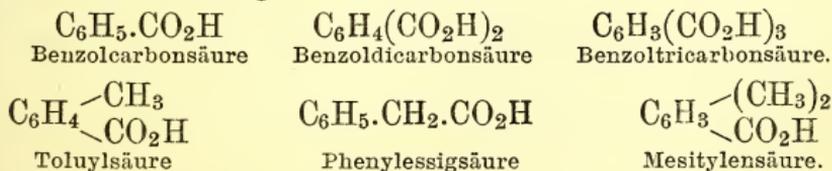
Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:



welche durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden:



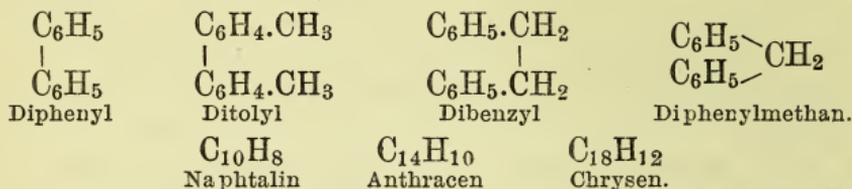
Die Säuren können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:



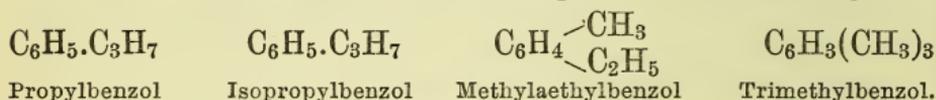
In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehy-

den ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OH}$  etc. ersetzbar.

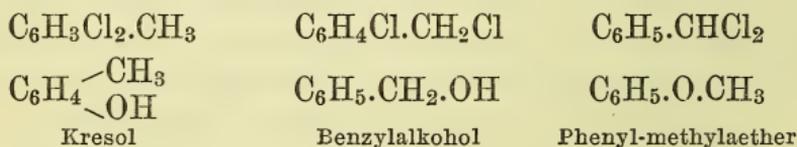
Ferner können mehrere Benzolreste direct oder durch Vermittelung einzelner Kohlenstoffatome zu höhern Kohlenwasserstoffen zusammentreten:



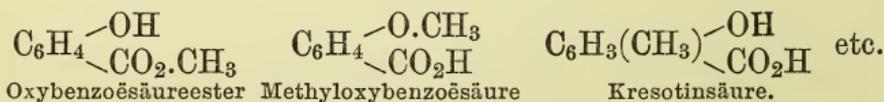
*Structur der Isomeren.* Unter den Benzolderivaten sind zahlreiche Isomerien möglich. Eine Art der Isomerie entspricht ganz derjenigen in der Fettreihe; sie beruht auf der Isomerie der nähern Gruppen und ihrer verschiedenen Bindung im Benzolrest oder in der Seitenkette. So sind von einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  folgende Isomere möglich:



Die durch Substitution des Benzolrestes entstehenden Producte sind isomer mit denen, welche durch Substitution der Seitenketten deriviren:



Isomer sind ferner:



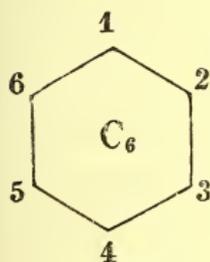
Eine andere Art der Isomerie der Benzolderivate beruht auf der Structur des Benzolkernes und wird durch die relativen Stellungen der substituierenden Gruppen im Benzolkern bedingt; man bezeichnet diese Art als Orts- oder Stellungsisomerie.

Alle bis jetzt bekannten Thatsachen sprechen mit voller Bestimmtheit dafür, dass der Benzolkern oder das Benzol

eine symmetrische Structur besitzt, dass alle 6 Wasserstoffatome, oder richtiger die 6 Affinitäten des Benzolkerns gleichartig sind (ähnlich wie die 4 Affinitäten des Kohlenstoffs). Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so kann jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification existiren; es giebt nur *ein* Chlorbenzol, ein Nitrobenzol, ein Amidobenzol, ein Toluol, eine Benzoësäure etc. Die Verbindungen

$C_6H_5Cl$   $C_6H_5(NO_2)$   $C_6H_5.NH_2$   $C_6H_5.CH_3$   $C_6H_5.CO_2H$  etc.  
sind nur in je einer Modification bekannt.

Die Gleichwerthigkeit der 6 Affinitäten des Benzolkerns ergibt sich nicht nur aus der Thatsache, dass bis jetzt kein Monoderivat des Benzols  $C_6H_5X$  in mehr als einer Modification dargestellt werden konnte, sondern kann auch in directer Weise nachgewiesen werden. So sind im Benzol 4 verschiedene Wasserstoffatome (1, 2, 3, 4) durch Hydroxyl ersetzt worden; in jedem Fall resultirt aber immer nur ein und dasselbe Phenol  $C_6H_5.OH$  (Ber. 7, 1684). Da nun ferner im Benzol je zwei gleichwerthige Ortho- und Metastellungen existiren ( $2 = 6$  und  $3 = 5$ , s. S. 502), so müssen alle 6 Affinitäten des Benzolkerns gleichwerthig sein.



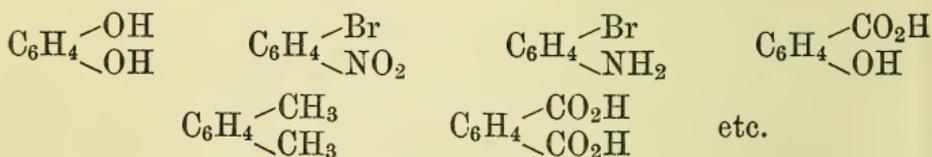
Wegen dieser Symmetrie des aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Benzolkernes bezeichnet man denselben auch durch ein regelmässiges Sechseck; die Zahlen bedeuten die 6 Affinitäten, welche in den Benzolverbindungen durch andere Atome oder Gruppen gesättigt sind\*).

\*) Die Seite 494 gegebenen graphischen Formeln für den Benzolkern bieten keinen vollen Ausdruck für die Gleichwerthigkeit der 6 Affinitäten, da nach denselben die Combinationen

$$\begin{array}{c} -CX \\ || \\ -CX \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} =CX \\ | \\ =CX \end{array}$$

verschieden erscheinen. Es ist aber nachgewiesen, dass dieselben identisch sind (S. 502). Die Structurformeln geben nur ein sehr angenähertes Bild der Isomerieverhältnisse, drücken aber nicht die wahre Lagerung der Atome aus, über welche wir nichts wissen (vergl. S. 24). Im Sechseckschema dagegen kommt die Gleichwerthigkeit zum vollen Ausdruck.

Obgleich nun die 6 Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig sind, so ist indessen aus der graphischen Darstellung ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome in Benzol entstehenden Biderivat  $C_6H_4X_2$  je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. In der That sind von den meisten Biderivaten je *drei Modificationen* bekannt, von *keinem aber mehr als drei*. So giebt es drei Dioxybenzole, drei Bromnitrobenzole, drei Nitrophenole, drei Oxybenzoësäuren, drei Bromtoluole, drei Dimethylbenzole, drei Dicarbonsäuren u. s. w.; die Körper

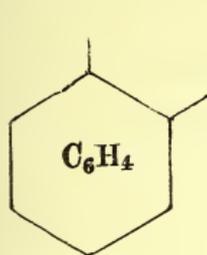


existiren in je drei Modificationen.

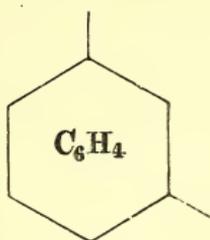
Ferner lassen sich die in obiger Reihe stehenden Körper durch verschiedenartige Reactionen in einander umwandeln, und zwar in der Weise, dass jede der drei isomeren Modificationen (bei normalen Reactionen) in die entsprechende Modification des andern Körpers übergeführt wird. Es existiren mithin 3 isomere Reihen von Biderivaten des Benzols, welche man als Ortho-, Meta- und Para-reihe bezeichnet: — und zwar benennt man als Orthoverbindungen diejenigen, welche zu der Reihe der Phtalsäure gehören; als Meta- oder Isoverbindungen die dem Isoxylol und der Isophtalsäure entsprechenden; als Paraverbindungen diejenigen, welche der Parabrombenzoësäure und Terephtalsäure entsprechen.

Die Zugehörigkeit einer isomeren Modification zu einer der drei Reihen wird daher rein empirisch durch ihre directe oder indirecte Ueberführung in eine der drei Dicarbonsäuren  $C_6H_4(CO_2H)_2$  (Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure) festgestellt. Es ist indessen gelungen, mit voller Sicherheit auch die relativen Stellungen der substituierenden Gruppen im Benzolkern zu ermitteln. In den Orthoverbindungen sind 2 benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt,

(der Oerter 1 : 2 oder 1 : 6, wobei 1 ein beliebiges der 6 gleichwerthigen Wasserstoffatome bezeichnet); die Metaverbindungen besitzen die Structur 1 : 3 oder 1 : 5, während in den Paraverbindungen zwei gegenüberstehende (durch zwei Kohlenstoffatome getrennte) Affinitäten gebunden sind (die Oerter 1 : 4). Deutlicher sind die verschiedenen Stellungen aus folgenden graphischen Darstellungen ersichtlich:



Orthoderivate  
(1,2)



Metaderivate  
(1,3)



Paraderivate  
(1,4)

Als Hauptrepräsentanten der drei isomeren Reihen seien folgende Körper angeführt:

	(1,2)	(1,3)	(1,4)
$C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.
$C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CO}_2H \end{cases}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Orthoxytol	Isoxytol	Paraxytol
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{cases}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Die Gründe, welche zur Annahme einer solchen Structur der isomeren Biderivate führen, können hier nur angedeutet werden; es sind folgende:

1) Die Phtalsäure wird durch Oxydation des Naphtalins erhalten; die Structur des Naphtalins (siehe dieses) ist nun höchst wahrscheinlich eine solche, dass in der aus ihm entstehenden Phtalsäure die beiden Carboxylgruppen nur die Stellung (1, 2) haben können (Graebe).

2) Das Mesitylen  $C_6H_3(CH_3)_3$  besitzt eine symmetrische Structur; die 3 Methylgruppen haben in ihm die Stellung (1, 3, 5, S. 504).

Es folgt dies aus der Bildung des Mesitylens durch Condensation von drei Moleculen Aceton (A. Baeyer), ferner, mit voller Sicherheit, aus den Substitutionsproducten des Mesitylens (Ladenburg, Ber. VII, 1133). Ebenso spricht die Bildung der Uvitinsäure durch Condensation von Brenztraubensäure (S. 495) dafür, dass in ihr und folglich auch im Mesitylen die drei Seitengruppen die Stellung (1, 3, 5) haben. Ersetzt man nun im Mesitylen eine Methylgruppe durch Wasserstoff, so erhält man das Isoxylol genannte Dimethylbenzol  $C_6H_4(CH_3)_2$ , in welchem die zwei Methylgruppen nur die Stellung (1, 3) = (1, 5) haben können. Durch Oxydation des Isoxylols entsteht die Isophtalsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ .

3) Aus dem Benzolschema ist ersichtlich, dass für die Parastellung nur ein einziger Ort (der Ort 4 im Verhältniss zu 1) möglich ist, während für die Meta- und Orthostellung je zwei gleichwerthige Oerter (die Oerter 3 und 5, resp. 2 und 6) existiren. Es lässt sich dies nun, auch ganz abgesehen von jeder graphischen Vorstellung des Benzolkerns, rein experimentell nachweisen. Es ist bewiesen, dass die Oerter 3 und 5 im Verhältniss zu 1 gleichwerthig, mithin die Metaderivate (1, 3) und (1, 5) identisch sind (Ann. 192, 206). In gleicher Weise sind die Orthoderivate (1, 2) und (1, 6) identisch, mithin die Oerter 2 und 6 gleichwerthig (Ber. 2, 141 und Ann. 192, 213), — während die Parastellung nur einmal im Benzolkern vorkommt (v. ferner Ber. 10, 1218). Es ist nachgewiesen, dass der Paraoxybenzoësäure, dem Parabromtoluol und daher auch der Terephtalsäure diese Parastellung zukommt.

Ausser den angegebenen Grundlagen zur Ortsbestimmung im Benzolkern giebt es noch eine andere Methode, welche genau zu denselben Resultaten geführt hat.

Ersetzt man in einer Paraverbindung (z. B. im Paradibrombenzol  $C_6H_4Br_2$ ), noch ein Wasserstoffatom (etwa durch Nitro), so ist aus dem Benzolschema ersichtlich, dass nur ein einziger Körper, nur ein Nitro-paradibrombenzol entstehen kann, da die Oerter 2, 3, 5 und 6 (in welche die Nitrogruppe eintreten kann) zur Parastellung 1, 4 gleichwerthig sind. Aus dem Metadibrombenzol (1, 3) können dagegen 3 isomere Mononitroproducte entstehen, in welchen die Nitrogruppe die Oerter 2, 4 (= 6) und 5 einnimmt. Das Orthodibrombenzol (1, 2) endlich kann 2 Mononitroderivate geben mit der Stellung der Nitrogruppe in 3 (= 6) und 4 (= 5). Es sind daher 6 isomere Nitrodibrombenzole  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown Br \end{matrix}$  möglich: 1 das sich vom Para-, 3 die sich vom Meta- und 2 die sich vom Ortho-dibrombenzol ableiten. Umgekehrt kann durch Rückwärtsersetzung der Nitrogruppe durch Wasserstoff nur aus

einem Nitrodibrombenzol Paradibrombenzol resultiren; aus drei anderen Nitrodibrombenzolen wird Meta-, aus 2 anderen Orthodibrombenzol entstehen. Diese Methode der Ortsbestimmung ist nun von Körner an den isomeren Tribrombenzolen mit Sicherheit durchgeführt worden (Gazzetta chimica ital. IV, 305). Auch die Untersuchung der 6 isomeren Nitro-(oder Amido-) Benzoësäuren  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ = (NO_2)_2 \end{matrix}$  hat zu denselben Resultaten geführt (Griess. Ber. 5, 192 u. 7, 1223).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C-Atome des Benzolkerns die Seitengruppen tragen, ergibt sich ferner aus ihrer Befähigung zu vielfachen sog. Condensationen und verschiedenartigen Anhydridbildungen (vergl. die Phenylendiamine, Thioaniline, Cumarine, Indole, Phtalsäureanhydride etc.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (v. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht vielfach auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

Wenn im Benzol 3 oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituierenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie  $C_6H_3(CH_3)_3$ , je drei Isomere möglich, mit den Stellungen:

(1, 2, 3,) (1, 2, 4) und (1, 3, 5).

Man bezeichnet dieselben als *benachbarte* (1, 2, 3), *unsymmetrische* (1, 2, 4) und *symmetrische* (1, 3, 5) Triderivate.

Für die Tetraderivate mit 4 gleichen Gruppen  $C_6H_2X_4$  existiren (analog den Biderivaten) ebenfalls drei isomere Structurfälle:

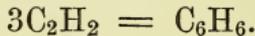
(1, 2, 3, 4) (1, 2, 4, 5) und (1, 2, 3, 5).  
bénachbart                      symmetrisch                      unsymmetrisch.

Bei fünf und sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol  $C_6HCl_5$ , nur ein Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$ .

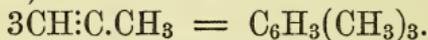
Sind die substituierenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Benzolschema ableiten. So entsprechen der Dinitrobenzoësäure  $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$  6 isomere Modificationen:

(1, 2, 3) (1, 2, 4) (1, 2, 5) (1, 2, 6) (1, 3, 4) (1, 3, 5)  
 wo der Ort 1 durch die Carboxylgruppe vertreten ist.

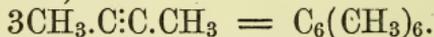
Bildung der Benzolderivate. Die Benzolverbindungen können nur ausnahmsweise durch synthetische Reactionen aus Methanderivaten erhalten werden. Da sie in der Hitze meist sehr beständig sind (namentlich die Kohlenwasserstoffe und Aniline), so entstehen sie häufig beim Glühen der Methanderivate. So bildet sich beim Erhitzen von Acetylen in der Rothgluth Benzol und andere Kohlenwasserstoffe.



In ähnlicher Weise entsteht aus Allylen  $\text{CH}_3.\text{C}:\text{CH}$  beim Destilliren der Lösung in Schwefelsäure symm. Trimethylbenzol (Mesitylen):

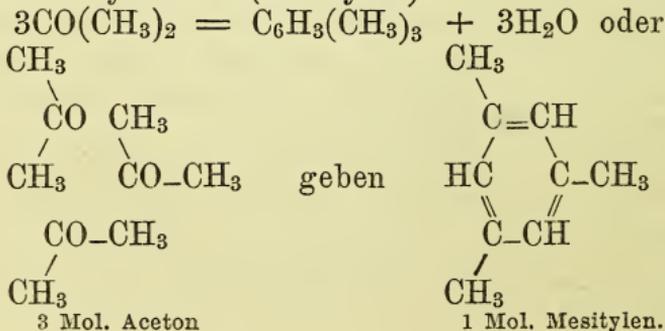


Noch leichter findet die Polymerisation des Crotonylens  $\text{CH}_3.\text{C}:\text{C}.\text{CH}_3$  (S. 72) statt, indem es schon beim Schütteln mit Schwefelsäure in Hexamethylbenzol  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  umgewandelt wird (Ber. 14, 2073):



Ferner wird aus Divalerylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (aus Valerylen  $\text{C}_5\text{H}_8$ ) durch Zersetzen des Bromides mit Alkalien und Erhitzen mit Schwefelsäure Mesitylen und Cymol (Methylpropylbenzol) gebildet.

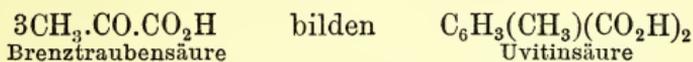
Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Benzolverbindungen aus Ketonen, indem hierbei wahrscheinlich die Condensation in ähnlicher Weise stattfindet, wie bei der Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd (s. S. 188) und von Mesityloxyd mit Aceton (v. S. 199). So entsteht aus Aceton beim Destilliren mit Schwefelsäure in reichlicher Menge symm. Trimethylbenzol (Mesitylen):



In derselben Weise entsteht aus Methyläthylketon  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  symm. Triäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , aus Methylpropylketon  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$  Tripropylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ , aus Methylphenylketon  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  Triphenylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Auch beim Erhitzen von Phoron mit Schwefelsäure wird Mesitylen (neben Aceton) gebildet, während durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$  Pseudocumol entsteht.

Auf einer ähnlichen Ketoncondensation beruht die Bildung von Uvitinsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  beim Kochen von Pyrotraubensäure mit Baryt:

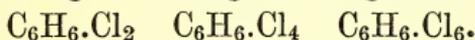


ferner von Oxyuvitinsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\left\{\begin{array}{l} \text{OH} \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}\right\}$  aus Natriumacetessigsäureester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  bei der Einwirkung von Chloroform.

Aus Succinylbernsteinsäureester (S. 271) entstehen beim Erhitzen mit Alkalien Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und Hydrochinondicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Ferner entsteht aus Hexyljodid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$  durch Erhitzen mit Chlorjod  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , durch Erhitzen mit Brom schon bei  $200^\circ$   $\text{C}_6\text{Br}_6$ . Tetrabrom-methan  $\text{CBr}_4$  bildet beim Erhitzen auf  $300^\circ$  unter Entwicklung von Brom  $\text{C}_6\text{Br}_6$ .

Additionsproducte. Manche Benzolderivate sind befähigt direct 2, 4 und 6 Atome Chlor, Brom, Wasserstoff etc. zu binden, indem hierbei wahrscheinlich die 3 zweiwerthigen Bindungen der Kohlenstoffatome (ähnlich wie bei den Aethylenen) in einwerthige Bindungen übergeführt werden:



Die so entstehenden Additionsproducte enthalten noch die ringförmig geschlossene Benzolkette und sind die Grenzverbindungen  $\text{C}_6\text{X}_{12}$  nicht weiter befähigt Affinitäten zu binden, wodurch unter Sprengung des Benzolringes Hexanderivate  $\text{C}_6\text{X}_{14}$  entstehen würden. Sie sind daher wahre Benzolderivate und werden leicht wieder in normale Benzolderivate  $\text{C}_6\text{X}_6$  übergeführt (v. S. 509). Eine Sprengung des geschlossenen Benzolringes, findet nur bei sehr energischen Reactionen statt, wobei meist mehrere Spaltungsproducte gebildet werden.

Kohlenwasserstoffe.  $C_nH_{2n-6}$ .

Die Homologen des Benzols entstehen durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch Alkyle:

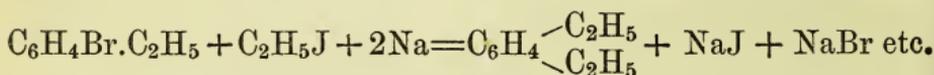
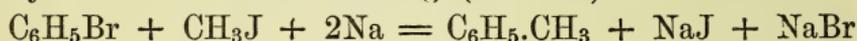
$C_6H_6$	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_2(CH_3)_4$
Benzol	Toluol	Xylole	Trimethylbenzole	Durol.
Siedep. 80,5°	110°	137—140°	163—166°	190°

$C_6H_5.C_2H_5$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_4H_9$
Aethylbenzol	Propylbenzol	Isopropylbenzol	Isobutylbenzol.
134°	157°	151°	163°

Durch den Eintritt einer Methylgruppe in den Benzolkern wird der Siedepunkt um etwa 29—26° erhöht; der Eintritt in die Seitenkette bewirkt eine Erhöhung um etwa 23—19°. Die Ortsisomeren Körper (S.500) haben gewöhnlich sehr nahe liegende Siedepunkte; die Orthoderivate sieden meist um etwa 5°, die Metaderivate um 1° höher als die Paraderivate.

*Bildungsweisen.* Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Benzolkohlenwasserstoffe sind folgende:

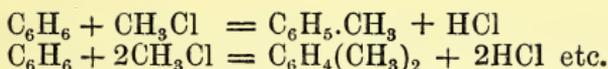
1) Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in aetherischer Lösung (v. S. 52):



Zur Ausführung dieser Synthesen mengt man das Bromid mit dem Alkyljodide und mit Aether (Wasser- und Alkohol-frei), fügt metallisches Natrium in dünnen Scheiben hinzu, lässt einige Zeit stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler; einige Tropfen Essigester befördern zuweilen die Reaction. Die Para- und Orthoderivate, wie  $C_6H_4Br.CH_3$  und  $C_6H_4Br_2$ , reagiren meist leicht; bei den schwieriger angreifbaren Metaderivaten nimmt man an Stelle der Alkyljodide die Bromide, oder man wendet jodirte Benzole an.

2) Einwirkung der Alkylhaloide auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Zinkchlorid oder Eisenchlorid) — Friedel und Crafts (Compt. rend. 85, 74).

Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst metallorganische Verbindungen, wie  $C_6H_5.Al_2Cl_5$ , die dann auf die Alkylhaloide einwirken:

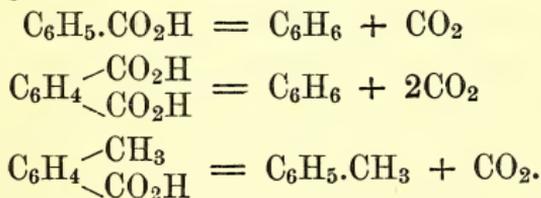


Es gelingt so selbst Hexamethylbenzol  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  darzustellen. In ähnlicher Weise reagiren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Diphenylmethan) und die Säurechloride (s. Ketone).

Zur Ausführung dieser Synthesen fügt man zu dem Benzol  $\text{AlCl}_3$  ( $\frac{1}{5}$  —  $\frac{1}{3}$  Th.) und leitet unter Erwärmen  $\text{CH}_3\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  ein; oder man fügt zu dem Gemenge des Benzolkörpers mit dem Chloride allmählich  $\text{AlCl}_3$  und erwärmt bis die  $\text{HCl}$ -Entwicklung nahezu beendet. Das Produkt wird dann mit Wasser und Sodaauflösung erwärmt, und das abgeschiedene Oel destillirt. Ueber die Methylierung der homologen Benzole s. Ber. 14, 2624. Die Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  ist sehr complicirt, verläuft häufig in anderer Richtung, und finden dabei zugleich Spaltungen statt.

Eine ähnliche Alkylierung des Benzolkerns findet statt, wenn man die  $\text{HCl}$ -Salze der alkylierten Aniline, oder die Salze der Aniline mit Methylalkohol auf  $250 - 300^\circ$  erhitzt, wobei schliesslich die Amidgruppe eliminirt wird (v. Ber. 13, 1729); ferner beim Erwärmen von Phenolen mit Alkoholen der Fettreihe und  $\text{ZnCl}_2$ , wobei homologe Phenole gebildet werden (Ber. 14, 1842).

3) Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk (v. S. 52); zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:



3. Trockene Destillation verschiedenartiger nicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen, wie Holz, Harze, bituminöse Schiefer und besonders Steinkohle. Auch flüchtige Methanderivate (wie  $\text{CH}_4$ , Alkohol, Aether) bilden beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren unter Entwicklung von Wasserstoff: Acetylen, Benzol und seine Homologen, Styrol  $\text{C}_8\text{H}_8$ , Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Anthracen und andere. In gleicher Weise verhalten sich Petroleum und Braunkohlentheer, die Aethankohlenwasserstoffe enthalten.

Als Haupt- und fast ausschliessliches Material zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe dient der Steinkohlentheer, welcher bei der Gasfabrication in grosser Menge gewonnen wird. Durch Destillation scheidet man den Theer in leichtes und schweres Steinkohlentheeröl. Ersteres, von etwa 60—180° siedend, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol, Xylole und Trimethylbenzole; in Betreff ihrer Natur und Bildung s. Ber. 10, 854. Zur Abscheidung dieser Kohlenwasserstoffe schüttelt man das leichte Oel mit etwas Schwefelsäure und dann Kalilauge, wäscht, trocknet und fractionirt über Natrium. Das schwere Steinkohlentheeröl, welches von 160—220° siedet und in Wasser untersinkt, besteht hauptsächlich aus Phenol, Kresol, Anilin und Naphtalin. Der höchst siedende Theil des Theeröls enthält die festen Kohlenwasserstoffe: Naphtalin  $C_{10}H_8$ , Acenaphten  $C_{12}H_{10}$ , Anthracen und Phenanthren  $C_{14}H_{10}$ , Pyren  $C_{16}H_{10}$ , Chrysen  $C_{18}H_{12}$  und andere. Natürlich gebildet finden sich einige Benzolkohlenwasserstoffe in einigen Naphtaarten (nur in geringer Menge) und in verschiedenen aetherischen Oelen (zugleich mit Aldehyden, Alkoholen und Säuren).

Durch Destillation von Campher mit Zinkchlorid oder Schwefelphosphor entstehen Benzol und seine Homologen.

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind flüchtige Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Aether lösen; einige, welche nur Methylgruppen enthalten, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich beim Erwärmen zu Sulfosäuren (wie  $C_6H_5.SO_3H$ ), aus welchen durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 150—180° wieder die Kohlenwasserstoffe regenerirt werden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung derselben von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung. In conc. Salpetersäure lösen sich die Benzole zu Nitrokörpern.

Durch Oxydation mittelst Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat werden die Seitenketten der Benzolhomologen in  $CO_2H$ -Gruppen übergeführt, wodurch Säuren gebildet werden (v. aromatische Säuren). Das Benzol wird durch energische Oxydation zu  $CO_2$  verbrannt; in sehr geringer Menge entstehen hierbei Benzoësäure und Phtalsäure.

Beim Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium  $\text{PH}_4\text{J}$  auf etwa  $300^\circ$  bilden die Benzolkohlenwasserstoffe Wasserstoffadditionsproducte (S 505); und zwar entsteht mit  $\text{PH}_4\text{J}$  aus Toluol das Dihydrür  $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{H}_2$ , aus Isoxylyl das Tetrahydrür  $\text{C}_8\text{H}_{10}\cdot\text{H}_4$  aus Mesitylen das Hexahydrür  $\text{C}_9\text{H}_{12}\cdot\text{H}_6$ , während mit viel HJ-Säure aus allen Benzolen schliesslich Hexahydrüre  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  gebildet werden. Diese Hexahydrüre finden sich im Kaukasischen Petroleum (Ber. 13, 1818). Durch Oxydationsmittel werden die addirten Wasserstoffatome häufig leicht wieder abgespalten, oder es findet eine vollständige Verbrennung der Hydrüre statt. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich zu Nitroverbindungen der normalen Benzole  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ .

Mit Chromylchlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  bilden die hom. Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser arom. Aldehyde gebildet werden.

1) **Benzol**  $\text{C}_6\text{H}_6$ , im Steinkohlentheer enthalten, entsteht durch trockene Destillation aller nur  $\text{CO}_2\text{H}$ -Seitengruppen enthaltenden Benzolcarbonsäuren.

Zur Gewinnung des Benzols trennt man aus dem gereinigten Steinkohlentheeröl die bei  $80\text{--}85^\circ$  siedende Fraction ab, lässt sie in einer Kältemischung gefrieren und presst das feste Benzol in der Kälte ab (Ber. 4, 163). Um ganz reines Benzol zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von Benzoësäure (1 Th.) mit  $\text{CaO}$  (3 Th.).

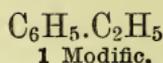
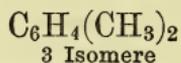
Das Benzol ist eine bewegliche, aetherisch riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,899 bei  $0^\circ$  (0,8799 bei  $20^\circ$ ). Es erstarrt gegen  $0^\circ$ , schmilzt bei  $+6^\circ$  und siedet bei  $80,5^\circ$ . Brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, wie auch Schwefel, Jod und Phosphor.

Benzolhexahydrür  $\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{H}_6$  siedet bei  $69^\circ$ ; sp. Gew. 0,76 bei  $0^\circ$ .

2) **Toluol**  $\text{C}_7\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$ , aus dem Steinkohlentheeröl, entsteht bei der trockenen Destillation von Tolubalsam und vieler Harze. Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Natrium auf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$ ; ferner durch Destillation von Toluylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{---CH}_3 \\ \text{---CO}_2\text{H} \end{matrix}$  mit Kalk. Es ist dem Benzol sehr ähnlich, siedet bei  $110,3^\circ$  und hat das sp. Gew. 0,882 bei  $0^\circ$  (0,8656 bei  $20^\circ$ ). Erstarrt noch nicht bei  $-20^\circ$ . Mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, bildet es Benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Toluoldihydrür  $C_7H_8.H_2$  siedet bei  $105-108^\circ$  Toluolhexahydrür  $C_7H_8.H_6$  siedet bei  $97^\circ$ ; sp. Gew. 0,772 bei  $0^\circ$ .

### 3. Kohlenwasserstoffe $C_8H_{10}$ :



Die 3 Dimethylbenzole  $C_6H_4(CH_3)_2$  oder Methyltoluole (Ortho-Meta- und Para-) werden **Xylole** genannt und finden sich im Steinkohlentheeröl. Beim Einleiten von  $CH_3Cl$  in ein Gemenge von Benzol oder Toluol mit  $AlCl_3$  (S. 506) entsteht Metaxylole neben wenig Paraxylole.

Die bei  $136-140^\circ$  siedende Fraction des Steinkohlentheeröls enthält gegen 70 % Metaxylole, 20 % Paraxylole und 10 % Orthoxylole (Ber. 10, 1013). Bei längerem Kochen des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure (1 Th.  $NO_3H$  mit 3 Th. Wasser) werden Ortho- und Paraxylole zu den entsprechenden Toluylsäuren  $C_6H_4(CH_3).CO_2H$  oxydirt, während Metaxylole unverändert bleibt. Schüttelt man das rohe Xylole mit gew. Schwefelsäure, so lösen sich Ortho- und Metaxylole zu Sulfosäuren; das Natriumsalz der Orthoxylole-sulfosäure ist in Wasser schwer löslich (Ber. 11, 17). Paraxylole löst sich nur in rauchender Schwefelsäure.

Orthoxylole (1, 2) wird durch Einwirkung von Natrium auf Orthobromtoluol  $C_6H_4Br.CH_3$  und  $CH_3J$  gewonnen. Oxydirt man (1, 3, 4)-Trimethylbenzol  $C_6H_3(CH_3)_3$  mittelst Salpetersäure, so entstehen 2 isomere Säuren  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ (CH_3)_2 \end{array} \right.$ , die Xylylsäure (4, 3, 1) und die sog. Paraxylylsäure (1, 3, 4); erstere gibt beim Erhitzen mit Kalk Metaxylole (3, 1), letztere gibt Orthoxylole (3, 4).

Das Orthoxylole siedet bei  $140-141^\circ$ . Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es zu Orthotoluylsäure  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$  (1, 2) oxydirt. Durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat entstehen Orthotoluylsäure und Phtalsäure. Durch Chromsäurelösung wird es allmählich verbrannt, indem die zunächst gebildete Phtalsäure leicht zu  $CO_2$  oxydirt wird.

Durch ein Gemenge von  $NO_3H$  und  $SO_4H_2$  wird das Orthoxylole nur bei andauerndem Erhitzen (6-8 Stunden) nitriert.

Metaxylole oder Isoxylole (1, 3) wird aus Steinkohlentheeröl gewonnen und entsteht aus dem Mesitylen  $C_6H_3(CH_3)_3$  (1, 3, 5) durch Vermittelung der Mesitylensäure  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ (CH_3)_2 \end{array} \right.$  beim Erhitzen derselben mit Kalk; ferner aus der Xylylsäure (siehe oben). Aus Metabromtoluol  $C_6H_4Br.CH_3$  konnte es nicht erhalten werden, wohl aber in geringer Menge aus Metajodtoluol. Siedet bei  $137^\circ$ .

Durch verdünnte Salpetersäure wird es erst bei  $130^{\circ}$  oxydirt; durch Chromsäure wird es schwerer angegriffen als Paraxylole und giebt Isophthalsäure  $C_6H_4(CO_2H)_2$ . Beim Erhitzen mit HJ oder  $PH_4J$  entstehen die Hydrüre:  $C_8H_{10}.H_4$  und  $C_8H_{10}.H_6$ ; letzteres siedet bei  $118^{\circ}$  und giebt mit Salpeter-Schwefelsäure Trinitroisoxylole.

Beim Erwärmen von Metaxylole mit rauchender  $NO_3H$  entsteht ein Dinitroproduct, das bei  $93^{\circ}$  schmilzt. Durch Einwirkung von  $SO_4H_2$  und  $NO_3H$  entsteht ein Trinitroproduct  $C_6H(NO_2)_3.(CH_3)_2$ , das bei  $176^{\circ}$  schmilzt. Durch Reduction dieser Nitroproducte erhält man charakteristische Amidproducte. Durch kalte rauchende  $NO_3H$  entsteht die Mononitroverbindung, welche bei  $+2^{\circ}$  schmilzt und bei  $237-239^{\circ}$  siedet.

Paraxylole (1, 4) entsteht auch durch Destillation von Campher mit  $ZnCl_2$  und wird rein erhalten durch Einwirkung von Natrium und  $CH_3J$  auf Parabromtoluol  $C_6H_4Br.CH_3$  oder leichter auf Paradibrombenzol  $C_6H_4Br_2$  (Ber. 10, 1356). Siedet bei  $136-137^{\circ}$ ; spec. 0,86 bei  $19^{\circ}$ . Das reine Paraxylole erstarrt in der Kälte zu monoklinen Prismen, die bei  $15^{\circ}$  schmelzen. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zuerst zu Paratoluylsäure  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ , dann zu Terephtalsäure  $C_6H_4(CO_2H)_2$  oxydirt. Chromsäure bildet direct Terephtalsäure. Rauchende Salpetersäure bildet zwei isomere Dinitro-paraxylole  $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$ : das eine schmilzt bei  $93^{\circ}$ , das andere, in Alkohol schwerer lösliche, bei  $123^{\circ}, 5$ . Durch  $NO_3H + SO_4H_2$  entsteht ein Trinitroderivat  $C_6H(NO_2)_3.(CH_3)_2$ , das bei  $137^{\circ}$  schmilzt. Durch Reduction der Nitroderivate entstehen wenig charakterisirte Amidoderivate. Paraxylole löst sich nur in rauchender Schwefelsäure; seine Sulfosäure bildet grosse Krystalle und ist schwer löslich.

Aethylbenzol  $C_6H_5.C_2H_5$  entsteht durch Einwirkung von Natrium auf  $C_6H_5Br$  und  $C_2H_5Br$ , von HJ-Säure auf Styrol  $C_6H_5.C_2H_3$  und bei Leiten von  $C_2H_4$  in ein Gemenge von Benzol mit  $AlCl_3$ . Siedet bei  $134^{\circ}$ ; spec. Gew. 0,866 bei  $22^{\circ}$ . Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt. Durch rauchende Salpetersäure entstehen 2 flüssige Mononitroproducte  $C_6H_4(NO_2).C_2H_5$  (1, 2) und (1, 4); ersteres siedet bei  $227^{\circ}$ , letzteres bei  $245^{\circ}$ .

Durch Einwirkung von Chlor in der Wärme entsteht  $\alpha$ -Chloräethylbenzol  $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ . Brom bildet in der Wärme  $\beta$ -Bromaethylbenzol  $C_6H_5.CHBr.CH_3$ . Beide sind Flüssigkeiten, die sich beim Destilliren theilweise in  $HCl$  u. Styrol zersetzen. Die  $\alpha$ -Verbindung giebt mit Cyankalium ein Cyanid und dann Hydrozimmssäure; die  $\beta$ -Verbindung reagirt weder mit CNK noch mit

Natrium und Kohlensäure. In der Kälte und bei Gegenwart von Jod substituirt Brom Wasserstoffatome am Benzolkern.

#### 4. Kohlenwasserstoffe $C_9H_{12}$ .

$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$	$C_6H_5.C_3H_7$
Trimethylbenzole 3 Isomere	Methylaethylbenzole 3 Isomere	Propylbenzole 2 Isomere.

1. **Mesitylen**, symmetrisches Trimethylbenzol  $C_6H_3(CH_3)_3$  (1, 3, 5) findet sich im Steinkohlentheeröl und entsteht durch Destillation von Aceton oder Allylen mit Schwefelsäure; ferner auch aus Phoron (S. 504).

Zur Darstellung destillirt man aus einer Retorte ein Gemenge von Aceton (1 Vol.) mit  $SO_4H_2$  (1 Vol.), die mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser verdünnt ist, unter Zusatz von Sand. Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die obere ölige Schicht wird abgehoben, mit Sodalösung gewaschen und fractionirt.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $163^\circ$  siedet. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden successive die Methylgruppen oxydirt und es entstehen Mesitylsäure, Mesidinsäure (Uvitinsäure) u. Trimesinsäure  $C_6H_3(CO_2H)_3$  (1, 3, 5). Durch Chromsäuremischung wird das Mesitylen zerstört unter Bildung von Essigsäure. Beim Erhitzen mit  $PH_4J$  auf  $280^\circ$  entsteht  $C_9H_{12}.H_6$ , das bei  $138^\circ$  siedet und bei der Oxydation dieselben Produkte bildet wie Mesitylen.

Nitromesitylen  $C_9H_{11}(NO_2)$ , durch Nitrirung von Mesitylen in Eisessig, schmilzt bei  $44^\circ$ . Dinitromesitylen schmilzt bei  $86^\circ$ . Die Trinitroverbindung, durch Eintragen von Mesitylen in die kalte Mischung von  $NO_3H$  und  $SO_4H_2$  erhalten, krystallisirt aus Benzol in grossen farblosen Nadeln, ist in heissem Alkohol und Aether schwer löslich und schmilzt bei  $232^\circ$ .

$C_6H_2Cl(CH_3)_3$  siedet bei  $205^\circ$ .  $C_6HCl_2(CH_3)_3$  schmilzt bei  $59^\circ$  und siedet gegen  $244^\circ$ .  $C_6Cl_3(CH_3)_3$  schmilzt bei  $204^\circ$ .

$C_6H_2Br(CH_3)_3$  erstarrt unter  $0^\circ$ , siedet bei  $225^\circ$ .  $C_6HBr_2(CH_3)_3$  schmilzt bei  $60^\circ$ ,  $C_6Br_3(CH_3)_3$  bei  $224^\circ$ .

Isomeren unter diesen Substitutionsproducten sind der symmetrischen Structur des Mesitylens wegen nicht möglich (Ann. 179, 163).

2. **Pseudocumol**  $C_6H_3(CH_3)_3$  (1, 3, 4) findet sich neben Mesitylen im Steinkohlentheeröl (bei  $162$ – $168^\circ$  siedend) in annähernd gleicher Menge, kann aber nicht mittelst fractionirter Destillation abgetrennt werden.

Zur Trennung des Pseudocumols von Mesitylen löst man das Gemenge in conc. Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser: die schwer lösliche Cumolsulfosäure scheidet sich als Krystallbrei aus,

während die Mesitylensäure gelöst bleibt (Ber. 9, 258). Durch Erhitzen der Sulfosäuren mit HCl-Säure auf 175° erhält man die Kohlenwasserstoffe.

Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Natrium und  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Brom-paraxylyl (1, 4) und Brom-metaxylyl (1, 3) — daher die Structur (1, 3, 4). In geringer Menge wird es durch Erhitzen von Phoron mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$  erhalten. Das Cumol siedet bei 166°. Durch Salpetersäure wird es zu Xylylsäure  $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$  (durch Oxydation von 4) und (Para-)Xylylsäure  $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$  (durch Oxydation der Gruppe 1), und dann zu Xylylidensäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$  oxydirt.

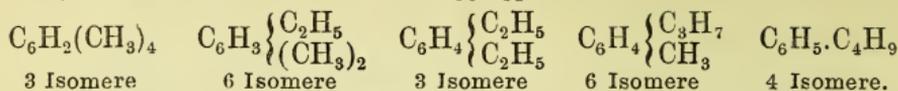
Durch  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entsteht die Trinitroverbindung  $\text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)_3$ , die, in Alkohol schwer löslich, aus Benzol in dicken, bei 185° schmelzenden Prismen krystallisirt. Fügt man allmählich Brom zu kaltem Pseudocumol, so bildet sich zuerst ein krystallinisches Monobromid (bei 73° schmelzend); bei weiterem Zusatz wird die Masse flüssig und erstarrt wieder zu dem Tribromid  $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{CH}_3)_3$ , das bei 224° schmilzt.

Gießt man das aus Steinkohlentheeröl erhaltene Cumol (gegen 163—168° siedend) in ein Gemenge von rauchender  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , so resultirt eine krystallinische Masse, welche 3 Trinitrocumole enthält. Beim Krystallisiren mit Benzol scheidet sich zuerst das Mesitylen-derivat in langen Nadeln, dann das Pseudocumol-derivat in dicken Prismen aus.

3. Das dritte mögliche Trimethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  (1,2,3) ist noch nicht erhalten worden.

4. Aethyltoluole  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right.$ . Die (1, 4)-Verbindung, aus Parabromtoluol, siedet bei 161—162°, giebt bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Das (1, 3)-Aethyltoluol, aus Metabromtoluol, siedet gegen 159°; sp. Gew. 0,869 bei 20°. Giebt durch Oxydation Isophtalsäure.

5. Propylbenzole  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7$ . Normalpropyl-benzol, aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Propyljodid, ferner aus Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2\text{Cl}$  mittelst Zinkaethyl erhalten, siedet bei 157°. Isopropylbenzol, Cumol genannt, wird durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk erhalten. Es entsteht auch durch Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  auf ein Gemenge von Benzol mit Isopropyljodid wie auch mit Normalpropyljodid; in letzterem Falle findet eine Umlagerung der Propylgruppe statt (vgl. S. 78). Das Cumol siedet bei 151°. Parabromcumol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{C}_3\text{H}_7$  siedet bei 217°. Beide Propylbenzole werden durch Salpetersäure und Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt.

4) Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{14}$ :

1. Tetramethylbenzole  $C_6H_2(CH_3)_4$ : Das symmetr. Durool (1, 2, 4, 5), aus Brompseudocumol  $C_6H_2Br(CH_3)_3$  und aus Dibromparaxylool  $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$  ist krystallinisch, schmilzt bei  $79-80^\circ$  und siedet bei  $190^\circ$ . Wird durch Salpetersäure zu Durylsäure und Cumidinsäure  $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$  oxydirt. Dibromdurool schmilzt bei  $199^\circ$ ; Dinitrodurool  $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$  bei  $205^\circ$ .

Das unsymm. Tetramethylbenzol (1, 3, 5,  $CH_3$ ) ist aus Brommesitylen erhalten worden. Es siedet bei  $195-197^\circ$  und erstarrt nicht in der Kälte.

2. Aethyl-dimethylbenzol  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$  (1, 3, 5) entsteht (zugleich mit Methyl-diaethylbenzol) durch Destillation eines Gemenges von Dimethylketon und Methyl-äthylketon mit Schwefelsäure (vgl. S. 504). Es siedet bei  $185^\circ$  und wird durch Salpetersäure zu Mesitylsäure und Uvitinsäure oxydirt. Das zugleich entstehende Methyl-diaethylbenzol  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{array} \right.$  (1, 3, 5) siedet bei  $198-200^\circ$ .

3. Diaethylbenzol  $C_6H_4(C_2H_5)_2$  (1, 4), aus Parabromaethylbenzol, siedet bei  $179^\circ$  und wird zu Aethylbenzoësäure (1, 4) und Terephtalsäure oxydirt.

4. Methylpropylbenzole  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ . Von den 6 möglichen Isomeren werden die mit der normalen Propylgruppe als Cymole, die mit der Isopropylgruppe als Isocymole bezeichnet.

Orthocymol (1, 2), aus Orthobromtoluol und Propyljodid mit Natrium entstehend, siedet bei  $181-182^\circ$ .

Metacymol (1, 3), aus Metabromtoluol und Propyljodid, siedet bei  $176-177^\circ$ . Metaisocymol (1, 3) findet sich im Harzöl und entsteht aus Toluol und Isopropyljodid bei Gegenwart von  $AlCl_3$ . Es siedet bei  $171-175^\circ$  und wird durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

Paracymol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$  (1,4), Methylnormalpropylbenzol, gew. Cymol genannt, findet sich im römischen Kümmelöl (von Cuminum Cyminum) und in einigen andern ätherischen Oelen. Es entsteht aus Thymol und Carvacrol  $C_6H_3(OH) \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$  durch Einwirkung von  $PCl_5$  und Natriumamalgam; ferner aus Campher und Absinthol  $C_{10}H_{16}O$  beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  oder  $P_2S_5$ . Es bildet sich auch aus dem Terpentingöl

$C_{10}H_{16}$  bei der Einwirkung von Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Jod, oder am besten aus dem Dibromide  $C_{10}H_{16}Br_2$  bei Erhitzen mit alkoh. Alkalien oder Anilin. Ferner entsteht es aus Cuminalkohol  $C_6H_4(C_3H_7).CH_2.OH$  beim Kochen mit Zinkstaub. Synthetisch wird es durch Einwirkung von Natrium auf das Gemenge von Parabromtoluol mit Normalpropyljodid erhalten.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von Campher (2 Th.) mit  $P_2S_5$  (1 Th.), schüttelt das Destillat mit wenig Schwefelsäure, um allen Campher zu entziehen, und fractionirt über Natrium. Oder man schüttelt Römisch-Kümmelöl mit der conc. Lösung von primärem Natriumsulfit, trennt das Oel von der krystallinischen Verbindung des zugleich im Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyds und fractionirt es.

Das Cymol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $175-176^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,8722 bei  $0^\circ$ . In conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen zu einer Sulfosäure, deren Baryumsalz  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$  glänzende Blättchen bildet.

Durch Salpetersäure und Chromsäuremischung wird es zu Paratoluylsäure  $C_6H_4(CH_3)CO_2H$  und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber zu Cuminsäure  $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$  oxydirt. Durch Kaliumpermanganat wird aus Cymolsulfosäure dieselbe Oxypropylsulfbenzoësäure  $C_6H_3(C_3H_6.OH)\left\{\begin{array}{l} CO_2H \\ SO_3H \end{array}\right.$  gebildet wie aus Paraisocymolsulfosäure (Ber. 14, 1136).

Paraisocymol (1, 4) konnte nicht aus Parabromtoluol und Isopropyljodid erhalten werden, entsteht aber aus Parabromcumol  $C_6H_4Br.C_3H_7$  mit Methyljodid und Natrium. Es riecht ähnlich dem Paracymol und siedet bei  $171-172^\circ$ ; sp. Gew. 0,870 bei  $0^\circ$ .

5. Butylbenzole  $C_6H_5.C_4H_9$ . *Normalbutylbenzol* siedet bei  $180^\circ$ , *Isobutylbenzol* siedet bei  $167^\circ$ . Sie entstehen aus Brombenzol mittelst der Butylbromide und aus Benzylchlorid  $C_6H_5.CH_2Cl$  mittelst Propyljodid resp. Isopropyljodid. Das *secund. Butylbenzol*  $C_6H_5.CH(CH_3)C_2H_5$  entsteht aus  $\beta$ -Bromäethylbenzol (S. 511) mittelst Zinkaethyl; siedet bei  $171^\circ$ . Alle drei Butylbenzole geben durch Oxydation Benzoësäure.

---

Von höheren Homologen des Benzols seien erwähnt:

Isoamylbenzol  $C_6H_5.C_5H_{11}$  siedet bei  $193^\circ$ . *Secund. Amylbenzol*  $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$ , durch Einwirkung von Zinkaethyl auf  $C_6H_5.CHCl_2$  erhalten, siedet bei  $178^\circ$ .

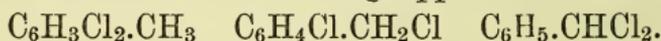
Symm. Triaethylbenzol  $C_6H_3(C_2H_5)_3$  (1, 3, 5) entsteht durch Destillation von Aethylmethylketon  $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  mit Schwefelsäure (S. 504), siedet gegen  $218^\circ$  und giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Trimesinsäure.

Pentamethylbenzol  $C_6H(CH_3)_5$ , durch Einwirkung von  $AlCl_3$  und Methylchlorid auf Benzol oder Toluol entstehend, siedet gegen  $230^\circ$ , krystallisirt in der Kälte und löst sich in conc. Schwefelsäure.

Hexamethylbenzol  $C_6(CH_3)_6 = C_{12}H_{18}$  entsteht neben Pentamethylbenzol; ferner durch Polymerisation von Crotonylen  $CH_3 \cdot C : C \cdot CH_3$  beim Schütteln mit Schwefelsäure (s. S. 504) und durch Erhitzen von HCl-Xylidin mit Methylalkohol auf  $300^\circ$  (S. 507). Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen oder Tafeln, schmilzt bei  $169^\circ$  und siedet bei  $264^\circ$ . In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure  $C_6(CO_2H)_6$  (Mellithsäure) oxydirt.

### Halogenderivate.

Die Benzolkohlenwasserstoffe werden durch Chlor und Brom leichter substituirt als die Grenzkohlenwasserstoffe. Die Substitution findet bei den homologen Benzolen sowohl im Benzolrest als in den Seitengruppen statt:



Am Benzolkern sind die Halogenatome sehr fest gebunden, und werden durch Einwirkung von Kalilauge, Silberoxyd, Ammoniak oder Natriumsulfit nicht ausgetauscht. Treten aber noch Nitrogruppen ein, so werden die Halogene reaktionsfähiger (vergl. S. 525). Die Halogenatome in den Seitengruppen verhalten sich ganz wie in den Fettkörpern.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Halogenproducte sind denen in der Fettreihe ganz ähnlich (vergl. 73).

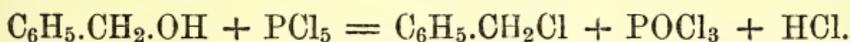
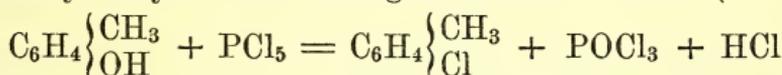
1) Brom und Chlor zeigen bei der Substitution ein bemerkenswerthes Verhalten. In der Kälte und bei Gegenwart von Jod oder  $MoCl_5$  (auch beim Erhitzen) substituiren sie nur den Benzolrest; aus Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  entstehen  $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ ,  $C_6H_4Br \cdot CH_3$  und weitere Substitutionsproducte. Dagegen wird beim Einleiten von Chlor oder Bromdämpfen

in heisses Toluol (und dessen Homologe) fast nur die Seitenkette substituiert; es entstehen  $C_6H_5.CH_2Cl$ ,  $C_6H_5.CHCl_2$  und  $C_6H_5.CCl_3$ . Wirkt man abwechselnd in der Wärme und in der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod) ein, so kann man alternierend Wasserstoffatome in den Seitenketten oder am Kern substituieren.

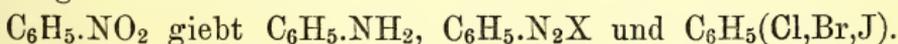
Jod wirkt nur ausnahmsweise substituierend ein (vgl. S. 74).

Die Einwirkung von Chlor und Brom verlangsamt sich allmählich mit der Zahl der schon eingetretenen Halogenatome. Zur weitern Chlorirung erhitzt man die Substanz mit Phosphorchlorid, Molybdänchlorid oder Chlorjod (Ber. 8, 1296). Bei solchen energischen Chlorirungen werden bei den Benzolhomologen die Seitenketten zuletzt abgespalten. So entsteht aus Toluol, Xylol, Cumol, Cymol etc. zuletzt Perchlorbenzol  $C_6Cl_6$ , während die Seitengruppen als  $CCl_4$  abgespalten werden. In gleicher Weise verhalten sich Naphtalin, Anthracen und viele andere Benzolkörper. Eine gleiche Spaltung findet beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom statt, wobei  $C_6Br_6$  und  $CBr_4$  gebildet werden. Aehnlich wirkt auch Brom mit  $Al_2Br_6$  ein; aus Cymol entstehen  $C_6Br_5.CH_3$  und Isopropylbromid.

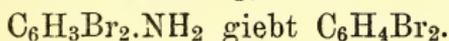
2) Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Phenole und aromat. Alkohole (S. 497), indem sowohl die im Benzolrest als auch in den Seitenketten befindlichen Hydroxyle durch Halogene ersetzt werden (v. S. 75):



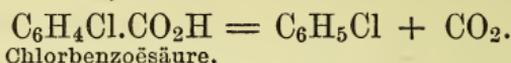
3) Ein sehr wichtiges, nur bei den Benzolderivaten anwendbares Verfahren zur Darstellung von Halogenproducten besteht in der Umsetzung der Diazoverbindungen (siehe diese). Durch verschiedenartige Reactionen kann die Diazogruppe durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden. Es dient dies Verfahren, um im Benzolrest Nitro- oder Amidogruppen durch Vermittelung der Diazoverbindungen durch Halogene zu ersetzen:



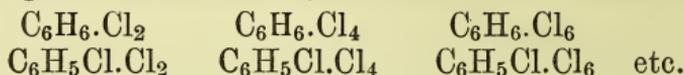
Ferner erhält man Halogenproducte aus substituirten Amidproducten, indem man die Amidogruppe, durch Vermittelung der Diazoverbindung, durch Wasserstoff ersetzt:



4) Zerlegung substituierter Säuren beim Erhitzen mit Kalk (vergl. S. 507):



Lässt man überschüssiges Chlor oder Brom auf Benzol oder Chlorbenzole im Sonnenlicht einwirken, so entstehen Additionsproducte (S. 505):



Hexachlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  entsteht auch beim Einleiten von Chlor in kochendes Benzol; zugleich bilden sich auch Substitutionsprodukte. Die Additionsprodukte sind fest und nicht unzersetzt flüchtig. Beim Destilliren oder beim Erhitzen mit Alkalien wird die Hälfte des addirten Chlors (oder Broms) als Chlorwasserstoff abgespalten:



Durch andauernde Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholischen Lösungen, werden die Halogene in den Substitutionsprodukten wieder durch Wasserstoff ersetzt.

#### Derivate des Benzols.

Monochlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , Phenylchlorid (die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5$  wird Phenyl genannt), aus Benzol und durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$  erhalten, siedet bei  $132^\circ$  und erstarrt bei  $40^\circ$ ; sp. Gew. 1,128 bei  $0^\circ$ .

Dichlorbenzole  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Beim Chloriren von Benzol entsteht hauptsächlich festes Para- und nur wenig flüssiges Orthodichlorbenzol.

*Paradichlorbenzol* (1, 4) bildet monokline Nadeln, schmilzt bei  $56^\circ$  und siedet bei  $173^\circ$ . Es entsteht auch aus Paranitranilin, aus Parachlorphenol und aus Paraphenolsulfosäure mittelst  $\text{PCl}_5$ . Giebt ein bei  $55^\circ$  schmelzendes Mononitroproduct  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\cdot\text{NO}_2$  (1, 4,  $\text{NO}_2$ ).

*Metadichlorbenzol* (1, 3) aus Metachloranilin, aus  $\beta$ -Dichloranilin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_2$  und aus gew. Dinitrobenzol, ist flüssig und siedet bei  $172^\circ$ . Giebt ein bei  $32^\circ$  schmelzendes Mononitroproduct (1, 3, 4 —  $\text{NO}_2$  in 4).

*Orthodichlorbenzol* (1, 2), aus Benzol und aus Orthochlorphenol, ist flüssig, siedet bei  $179^\circ$  und giebt ein bei  $43^\circ$  schmelzendes Mononitroproduct (1, 2, 4 —  $\text{NO}_2$  in 4).

Trichlorbenzole  $C_6H_3Cl_3$ .

Das *gewöhnl.* (*unsymmet.*) Trichlorbenzol (1, 2, 4) entsteht durch Chloriren von Benzol oder der 3 Dichlorbenzole; ferner aus Benzolhexachlorid und aus  $\alpha$ -Dichlorphenol. Schmilzt bei  $17^\circ$  und siedet bei  $213^\circ$ . Giebt ein bei  $58^\circ$  schmelzendes Nitroproduct (1, 2, 4, 5 —  $NO_2$  in 5).

Das *symmet.* Trichlorbenzol (1, 3, 5) entsteht aus gew. Trichloranilin und aus  $C_6H_5Cl.Cl_4$ . Lange Nadeln, die bei  $63,5^\circ$  schmelzen und bei  $208^\circ$  siedend.

Das *benachb.* Trichlorbenzol (1, 2, 3) entsteht aus dem Trichloranilin (1, 2, 3, 4). In Alkohol schwer lösliche Tafeln, die bei  $53^\circ$  schmelzen und bei  $218^\circ$  siedend (Ann. 192, 228).

\*Tetrachlorbenzole  $C_6H_2Cl_4$ .

Das *gewöhnl.* (*symmetr.*) Tetrachlorbenzol (1, 2, 4, 5) entsteht durch Chloriren von Benzol, ferner aus der Nitroverbindung des gew. Trichlorbenzols (bei  $58^\circ$  schmelzend). Schmilzt bei  $138^\circ$  und siedet bei  $243-246^\circ$ . Giebt beim Kochen mit Salpetersäure Chloranil  $C_6Cl_4O_2$  ( $O_2 = 1, 4$ ). Das *unsymmet.* Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) = (1, 2, 4, 6) entsteht aus gew. Trichloranilin. Nadeln die bei  $51^\circ$  schmelzen und bei  $246^\circ$  siedend.

Das *benachb.* Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) entsteht aus benach. Trichloranilin (aus Metachloranilin); bildet lange Nadeln, schmilzt bei  $46^\circ$  und siedet bei  $254^\circ$ . (Ann. 192, 236.)

Pentachlorbenzol  $C_6HCl_5$  ist nur in einer Modification möglich. Es entsteht durch Chloriren, und bildet Nadeln, die bei  $86^\circ$  schmelzen und bei  $276^\circ$  siedend.

Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$  (Chlorkohlenstoff von Julin) entsteht durch Chloriren von Benzol und anderen Benzolkörpern (v. S. 517) bei Gegenwart von  $SbCl_5$  oder  $JCl_3$ , und beim Durchleiten von  $CHCl_3$  oder  $C_2Cl_4$  durch glühende Röhren. Schmilzt bei  $226^\circ$  und siedet bei  $332^\circ$ .

Benzolhexachlorid  $C_6H_6Cl_6$ , durch Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlicht oder auf siedendes Benzol erhalten, schmilzt bei  $157^\circ$ . Zersetzt sich beim Destilliren in  $C_6H_3Cl_3 + 3HCl$ .

Monobrombenzol  $C_6H_5Br$ , aus Benzol und aus Phenol, ist eine bei  $155^\circ$  siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,517 bei  $0^\circ$ .

Dibrombenzole  $C_6H_4Br_2$ . Beim Bromiren von Benzol (beim Erhitzen) entsteht hauptsächlich die Para- und nur wenig der Orthoverbindung.

*Paradibrombenzol* (1, 4), aus Benzol, Parabromphenol und Parabromanilin, schmilzt bei  $89^\circ$  und siedet bei  $218^\circ$ ; giebt ein bei  $85^\circ$  schmelzendes Mononitroproduct (1, 4,  $NO_2$ ). *Metadibrombenzol* (1, 3), aus gew. Dinitrobenzol und aus Dibromanilin, erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ , siedet bei  $219^\circ$ ; giebt zwei Mononitropro-

ducte, eins bei  $61^{\circ}$  (1, 3, 4—NO<sub>2</sub> in 4) (Hauptproduct), das andere (1, 3, 2—NO<sub>2</sub> in 2) bei  $82^{\circ},5$  schmelzend. *Orthodibrombenzol* (1, 2), aus Orthonitranilin und aus Orthonitrobrombenzol, wird unter  $0^{\circ}$  fest, schmilzt bei  $-1^{\circ}$  und siedet bei  $224^{\circ}$ . Giebt ein bei  $58,6^{\circ}$  schmelzendes Nitroproduct (1, 2, 4—NO<sub>2</sub> in 4).

Tribrombenzole C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>. Dieselben sind zuerst in umfassender Weise von Körner in ihren Beziehungen zu den drei Dibrombenzolen untersucht und ihrer Structur nach erforscht worden (vgl. S. 503).

Das *gewöhnl. unsymm.* Tribrombenzol (1, 3, 4) wird durch directes Bromiren von Benzol erhalten. Es entsteht aus allen drei Dibrombenzolen, daher (1, 3, 4); ferner aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, aus gew. Dibromphenol und aus gew. Dibromanilin. Schmilzt bei  $44^{\circ}$ ; siedet bei  $275^{\circ}$ . Das *symmetrische* Tribrombenzol (1, 3, 5), aus Tribromanilin, schmilzt bei  $119,5^{\circ}$  und siedet gegen  $278^{\circ}$ .

Das dritte *benachbarte* Tribrombenzol (1, 2, 3) entsteht ähnlich dem entsprechenden Trichlorbenzol und schmilzt bei  $87^{\circ}$ .

#### Tetrabrombenzole C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>.

Das *gewöhnl.*, durch Bromiren von Benzol und Nitrobenzol entstehend, bildet bei  $175^{\circ}$  schmelzende Nadeln. Das *unsymm.* (1, 3, 5 Br.) entsteht aus gew. Tribromanilin und gew. Tribromphenol, schmilzt bei  $97-99^{\circ}$  und siedet gegen  $329^{\circ}$ .

Pentabrombenzol C<sub>6</sub>HBr<sub>5</sub>, das einzig mögliche, durch Bromiren von Benzol erhalten, schmilzt gegen  $240^{\circ}$ .

Hexabrombenzol C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> entsteht aus Benzol (Toluol, etc. S. 517) durch Erhitzen mit Brom auf  $300-400^{\circ}$ ; ferner durch Erhitzen von CBr<sub>4</sub> auf  $300^{\circ}$ . In Alkohol und Aether fast unlösliche Nadeln, die über  $310^{\circ}$  schmelzen.

Benzolhexabromid C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht, ist krystallinisch und zerfällt beim Erhitzen in unsymm. Tribrombenzol und HBr.

Jodbenzol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure auf  $200^{\circ}$ , durch Einwirkung von Jodphosphor auf Phenol, ferner aus Anilin mittelst der Diazoverbindung. Farblose Flüssigkeit, die bei  $185^{\circ}$  siedet; sp. Gew. 1,69.

Dijodbenzole C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>J<sub>2</sub>: (1, 4) schmilzt bei  $129^{\circ}$ , siedet gegen  $277^{\circ}$ ; (1, 3) schmilzt bei  $40,5^{\circ}$  und siedet bei  $284^{\circ}$ ; beide krystallisiren in Blättern. (1, 2) krystallisirt erst in der Kälte.

Trijodbenzol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>J<sub>3</sub> schmilzt bei  $76^{\circ}$  und sublimirt leicht.

Fluorbenzol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Fl ist aus Fluorbenzoesäure erhalten worden. Krystallisirt in Schuppen, schmilzt bei  $40^{\circ}$ , siedet gegen  $180^{\circ}$ .

## Derivate des Toluols.

**Chlortoluole**  $C_6H_4Cl.CH_3$ . Beim Chloriren und Bromiren von Toluol (in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod, S. 516) entstehen hauptsächlich Paraproducte und in geringerer Menge Orthoproducte. Erstere sind fest und siedend etwas höher als die flüssigen Orthoproducte (v. S. 506). In reinem Zustande erhält man die Halogenproducte aus den Amidotoluolen (Toluidinen), indem man die  $NH_2$ -Gruppe mittelst der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt:  $C_6H_4(NH_2).CH_3$  giebt  $C_6H_4X.CH_3$ . Beim Erhitzen mit der Chromsäuremischung (s. aromat. Säuren) werden die Para- und Meta-derivate (durch Ueberführung der Gruppe  $CH_3$  in  $CO_2H$ ) in die entsprechenden substituirten Benzoësäuren übergeführt, während die Orthoderivate nur schwierig angegriffen und vollständig verbrannt werden. Dagegen werden beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure alle zu substit. Benzoësäuren oxydirt. In gleicher Weise werden alle 3 Isomere (auch Ortho) durch Kochen mit Kaliumpermanganat zu Säuren oxydirt.

*Parachlortoluol*  $C_6H_4Cl.CH_3$  (1, 4) erstarrt bei  $0^\circ$ , schmilzt bei  $6,5^\circ$  und siedet bei  $160^\circ$ . Giebt mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt Parachlorbenzoësäure. *Orthochlortoluol* (1, 2), aus Toluol und Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei  $156^\circ$ : wird durch Chromsäure verbrannt. *Metachlortoluol* (1, 3) ist aus Chlorparatoluidin  $C_6H_3Cl(NH_2).CH_3$  durch Ersetzung von  $NH_2$  durch H erhalten worden. Siedet bei  $150^\circ$  und giebt Metachlorbenzoësäure (1, 3).

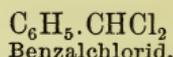
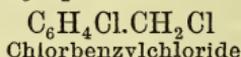
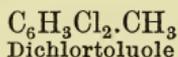
**Benzylchlorid**  $C_6H_5.CH_2Cl$ , durch Chloriren von kochendem Toluol (S. 516) und aus Benzylalkohol  $C_6H_5.CH_2.OH$  erhalten, ist eine Flüssigkeit, die bei  $176^\circ$  siedet. Das Chloratom ist in ihm leicht eines doppelten Austausches fähig. Beim Kochen mit Wasser (30 Th.) wird es in HCl und Benzylalkohol gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat entsteht Benzaldehyd, durch Oxydation Benzoësäure.

Erhitzt man Benzylchlorid mit Wasser auf  $200^\circ$ , so entsteht ein Chlorid  $C_{14}H_{13}Cl$ , aus dem beim Destilliren Benzyltoluol  $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ , Anthracen  $C_{14}H_{10}$  und andere Körper entstehen.

Beim Nitriren von  $C_6H_5.CH_2Cl$ , wie auch von  $C_6H_5.CHCl_2$  und  $C_6H_5.CCl_3$  entstehen Paranitroproducte, welche durch Oxyda-

tion Paranitrobenzoësäure geben. Dagegen werden aus  $C_6H_5.CHO$ ,  $C_6H_5.CO_2H$  und  $C_6H_5.CN$  hauptsächlich Metanitroproducte gebildet.

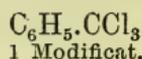
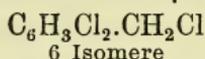
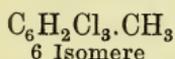
Dichlortoluole  $C_7H_6Cl_2$ :



Der erste Körper muss in 6 Modificationen existiren; die entsprechenden 6 Dibromtoluole sind alle erhalten worden. Vom zweiten Körper müssen 3 Isomere existiren, während das Benzalchlorid nur in einer Modification möglich ist.

Benzalchlorid  $C_6H_5.CHCl_2$  (Benzylenchlorid, Chlorobenzol) entsteht beim Chloriren von kochendem Benzol und aus Bittermandelöl  $C_6H_5.CHO$  mittelst  $PCl_5$ . Eine bei  $206^\circ$  siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,295 bei  $16^\circ$ . Beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$  bildet es Bittermandelöl.

Trichlortoluole  $C_7H_5Cl_3$ :



Das durch Chloriren entstehende Trichlortoluol  $C_6H_2Cl_3.CH_3$  schmilzt bei  $75^\circ$ , siedet bei  $235^\circ$ . Benzotrichlorid  $C_6H_5.CCl_3$  auch aus Benzoylchlorid  $C_6H_5.COCl$  durch Einwirkung von  $PCl_5$  erhalten, ist flüssig und siedet bei  $213^\circ$ . Beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  bildet es Benzoësäure.

Pentachlortoluol  $C_6Cl_5.CH_3$  schmilzt bei  $218^\circ$  und siedet bei  $301^\circ$ . Beim weiteren Chloriren wird die Methylgruppe substituirt, später aber die Seitengruppe abgespalten, indem Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$  entsteht (vgl. S. 517).

Monobromtoluole  $C_6H_4Br.CH_3$ .

Parabromtoluol (1, 4), aus Toluol und aus Paratoluidin, schmilzt bei  $28,5^\circ$  und siedet bei  $185^\circ$ ; giebt Parabrombenzoësäure. Metabromtoluol (1, 3) entsteht durch Bromiren von Acetparatoluidin  $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ NH.C_2H_5O \end{cases}$  und Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff, ferner in gleicher Weise aus Acetorthotoluidin. Siedet bei  $184^\circ$  und giebt Metabrombenzoësäure. Orthobromtoluol (1, 2), zugleich neben Para beim Bromiren von Toluol entstehend, und aus Orthotoluidin, siedet bei  $182-183^\circ$ ; sp. Gew. 1,40 bei  $20^\circ$ . Wird durch Chromsäurelösung allmählich verbrannt; verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Orthobrombenzoësäure.

Benzylbromid  $C_6H_5.CH_2Br$ , durch Bromiren von siedendem Toluol und durch Einwirkung von  $HBr$  auf Benzylalkohol entstehend, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei  $201^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,438 bei  $22^\circ$ .

Dibromtoluole  $C_6H_3Br_2.CH_3$ . Alle 6 möglichen Isomeren sind auf verschiedene Weise erhalten worden (Ber. 13, 970).

Benzalbromid  $C_6H_5.CHBr_2$ , aus Benzaldehyd, zersetzt sich beim Destilliren.

Jodtoluole  $C_6H_4J.CH_3$ .

*Parajodtoluol* (1, 4), aus Paratoluidin, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei  $35^\circ$  und siedet bei  $211^\circ$ . Giebt mit Chromsäure Parajodbenzoësäure. *Metajodtoluol* (1, 3), aus flüss. Metatoluidin, ist flüssig und siedet bei  $207^\circ$ ; giebt mit Chromsäure oxydirt Metajodbenzoësäure. *Orthojodtoluol* (1, 2), aus Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei  $205^\circ$ . Giebt mit verdünnter Salpetersäure oxydirt Orthojodbenzoësäure.

Benzyljodid  $C_6H_5.CH_2J$  entsteht aus Benzylchlorid durch Einwirkung von HJ oder KJ. Schmilzt bei  $24^\circ$  und zersetzt sich beim Destilliren.

Die Halogensubstitutionsproducte der höhern Kohlenwasserstoffe sind nur wenig untersucht; einige derselben sind schon bei den letztern erwähnt worden.

### Nitroderivate.

Alle Benzolderivate geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroverbindungen (v. S. 90), indem der Benzolrest (nicht aber die Seitenketten) substituirt wird:



Zur Darstellung derselben trägt man die Substanz allmählich in conc. oder rauchende Salpetersäure ein, wobei sie sich unter Entwicklung brauner Dämpfe auflösen muss, widrigenfalls man erwärmt. Giesst man dann die Lösung in Wasser, so scheiden sich die in Wasser unlöslichen Nitroproducte aus. Energischer wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere das entstehende Wasser bindet; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroprodukte. Eine gemässigte Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar..

Nitroderivate substituirtter Kohlenwasserstoffe entstehen: 1) Durch Nitrirung der Halogenderivate, während umgekehrt bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitroderivate beim Erwärmen die Nitrogruppe meist eliminirt wird. 2) Durch Einwirkung von  $PCl_5$  und  $PBr_5$  auf Nitrophenole, wobei die Hydroxylgruppe

durch Halogene ersetzt wird. 3) Aus Nitroamidoverbindungen, indem man vermittelt der Diazoverbindungen die Amidogruppe durch Halogene oder Wasserstoff ersetzt. 4) Durch Zersetzung nitrirter Säuren beim Erhitzen mit Kalk (S. 507).

Durch verschiedene reducirende Substanzen werden die Nitrokörper in Amidokörper übergeführt (S. 528). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder alkoholischem Kali entstehen Azoverbindungen. Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbt; durch Ammoniak werden sie dunkler gelb gefärbt. Die Mononitrobenzole sieden meist unzersetzt, die Dinitrokörper sind nicht flüchtig.

### Derivate des Benzols.

**Nitrobenzol**  $C_6H_5.NO_2$  wird durch Lösen von Benzol in einem Gemenge von gew. Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen. Eine hellgelbe, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit (unechtes Bittermandelöl, Mirbanöl) vom sp. Gew. 1,20° bei 0°. Erstarrt bei + 3° krystallinisch und siedet bei 205°.

**Dinitrobenzole**  $C_6H_4(NO_2)_2$ . Beim Nitriren von Benzol mit rauchender Salpetersäure bei kurzem Aufkochen entstehen alle drei Dinitrobenzole; beim Krystallisiren aus Alkohol scheidet sich das in grösster Menge gebildete Meta-derivat zuerst aus, während Ortho- und Paradinotrobenzol in Lösung bleiben (Ber. 7, 1372).

Die Orthoverbindung tauscht (ähnlich anderen Orthodinitrobenzolen) beim Kochen mit Natronlauge eine  $NO_2$ -Gruppe gegen OH aus, unter Bildung von Nitrophenol  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Ebenso geben die Orthodinitrokörper beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (und mit Anilinen) Nitraniline wie  $C_6H_4(NO_2).NH_2$ . Die Metadinotrobenzole werden beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge zu Dinitrophenolen oxydirt. Mit Anilinen vereinigen sie sich zu molecularen Verbindungen.

*Gewöhl.* **Meta-dinitrobenzol** (1, 3), entsteht auch aus gewöhl. Dinitroluol (1, 2, 4- $CH_3$  in 1) und aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitranilin, und wurde früher para genannt. Krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind; schmilzt bei 89,9°. Giebt durch Reduction (1, 3)-Nitranilin und (1,3-Phenylendiamin (bei 63° schmelzend). Beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge bildet es  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrophenol  $C_6H_3(NO_2)_2.OH$ .

*Paradinitrobenzol* (1, 4), bildet farblose Nadeln, ist schwerer in Alkohol löslich, schmilzt bei 173° und giebt (1, 4)-Nitranilin und (1, 4)-Phenylendiamin (bei 140° schmelzend).

*Orthodinitrobenzol* (1, 2), in kleinster Menge beim Nitriren entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in Tafeln, schmilzt bei 118°. Giebt (1, 2)-Nitranilin und (1, 2)-Phenylendiamin (bei 99° schmelzend).

*Symm. Trinitrobenzol*  $C_6H_3(NO_2)_3$  (1, 3, 5) durch Erhitzen von Metadinitrobenzol mit  $HNO_3$  und Pyroschwefelsäure auf 140° entstehend, krystallisirt in weissen Blättchen oder Nadeln; schmilzt bei 121—122°. Beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge bildet es Trinitrophenol (Pikrinsäure). Mit den Benzolen und Anilinen vereinigt es sich zu molecularen Verbindungen (Ber. 13, 2346).

#### Nitrohalogenbenzole $C_6H_4X(NO_2)$ .

Beim Nitriren von Chlor-, Brom- und Jodbenzol entstehen Para- und Ortho-mononitroproducte und zwar erstere in grösserer Menge (vgl. S. 521). Die Metaproducte werden aus Metanitrilanilin  $C_6H_4(NO_2).NH_2$  (aus gew. Dinitrobenzol) gewonnen, indem man die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene ersetzt. In gleicher Weise können auch die Para- und Orthoverbindungen aus den entsprechenden Nitranilinen erhalten werden. Auch aus Nitrophenolen  $C_6H_4(NO_2).OH$  können mit  $PCl_5$  die Chlornitroverbindungen entstehen. Metachlornitrobenzol entsteht auch beim Chloriren von Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod oder  $SbCl_3$ .

Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren Mononitrochlor-, brom- und jodbenzole angegeben:

	(1,2)	(1,3)	(1,4)
$C_6H_4Cl(NO_2)$	32,5°	44,4°	83°
$C_6H_4Br(NO_2)$	41,5°	56°	126°
$C_6H_4J(NO_2)$	49°	36°	171°.

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification.

Wie ersichtlich, schmelzen die Para-derivate am höchsten, und die Metaderivate meist höher als die Orthoderivate. Dasselbe Verhalten zeigen auch fast alle andern Biderivate des Benzols (vergl. S. 534). Ferner sind die Paraderivate gewöhnlich schwieriger in Alkohol löslich. Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Chlor- und Bromnitrobenzole gegen Kalilauge und Ammoniak. Die Ortho- und

Paraderivate (letztere schwieriger als erstere) geben beim Erhitzen mit wässriger oder alkoh. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf  $120^{\circ}$ , indem die Halogene durch OH ersetzt werden, die entsprechenden Nitrophenole  $C_6H_4(NO_2).OH$ , während die Metaderivate nicht reagiren. Ebenso geben die Ortho- und Paraderivate beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf etwa  $100^{\circ}$  die entsprechenden Nitraniline  $C_6H_4(NO_2).NH_2$ , während (1, 3)-Chlor- und Bromnitrobenzol nicht reagiren (vergl. ferner die Dinitrobenzole (S. 524) und Nitraniline).

Wie beim Nitriren der Monohalogenbenzole, ferner beim Chloriren (Bromiren) von Benzol (S. 518) und Toluol (S. 521) stets nur Para- und Orthoderivate (1, 2) und (1, 4) gebildet werden, so entstehen beim weiteren Nitriren (Chloriren) nur Trisubstitutionsprodukte der Structur (1, 2, 4 — die eintretenden Gruppen in 2 und 4); die Nitrogruppen resp. die Halogene stehen in der Metastellung (2,4) = (1,3). In gleicher Weise werden beim Nitriren (Chloriren) von Phenol  $C_6H_5.OH$ , Toluol  $C_6H_5.CH_3$ , Anilin  $C_6H_5.NH_2$  ebenfalls anfangs nur Ortho- und Paraderivate, und dann Disubstitutionsproducte der Structur (1, 2, 4 — die Gruppen OH,  $CH_3$ ,  $NH_2$  in 1) gebildet. *Bei den Triderivaten herrscht stets das Bestreben zur Bildung der unsymmetrischen Combination (1, 2, 4) vor* (Ann. 192, 219). Von den Biderivaten werden gewöhnlich die Para- und Orthoproducte gebildet, nur beim Nitriren (Chloriren) von Nitrobenzol  $C_6H_5(NO_2)$ , von Benzoësäure  $C_6H_5.CO_2H$ , Benzaldehyd  $C_6H_5.CHO$ , Benzonitril  $C_6H_5.CN$  und einigen andern Verbindungen (Ber. 9, 1797) entstehen vorherrschend Metaderivate neben wenig der Para- und Orthoderivate. Ebenso entsteht beim Sulfuriren von Benzol hauptsächlich die Metadisulfosäure  $C_6H_4(SO_3H)_2$  (1, 3).

Wird ein unsymm. Triderivat (1, 2, 4) weiter substituirt, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate (1, 2, 4, 6) gebildet. So entstehen aus Anilin  $C_6H_5.NH_2$ , Phenol  $C_6H_5.OH$  etc. Trichlor-, Trinitrokörper, wie  $C_6H_2Cl_3.NH_2$  und  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$  (1, 2, 4, 6— $NH_2$  oder OH in 1), in denen die eingetretenen Gruppen sich zu einander in der Metastellung (2, 4, 6 =

1, 3, 5) befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und NH<sub>2</sub>, so erhält man symmet. Triderivate C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>X<sub>3</sub> (1, 3, 5).

*α*-Dinitrochlorbenzol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1, 2, 4), aus (1, 2) und (1, 4)-Chlornitrobenzol, oder durch directes Nitriren von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl und aus gew. Dinitrophenol erhalten, schmilzt bei 53,4°. Die Nitrogruppen haben in ihm die Stellung (1, 3) = (2, 4).

*α*-Dinitrobrombenzol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1, 2, 4), wie die Chlorverbindung entstehend, schmilzt bei 75,3°. Beide geben beim Kochen mit Sodalösung gew. Dinitrophenol, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak *α*-Dinitranilin (bei 182° schmelzend).

Aus Meta-chlor- und bromnitrobenzol entstehen beim Nitriren die isomeren *β*-Chlor- und Brom-dinitrobenzole C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1, 3, 4—Cl u. Br in 1); ersteres existirt in 3 Modificationen, die bei 36,3°, 37° und 38,8° schmelzen (Ber. 9, 760), letzteres bildet gelbe Tafeln, die bei 59,4° schmelzen.

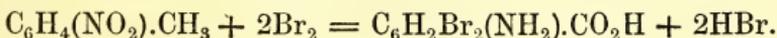
Trinitrochlorbenzol C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1, 3, 5, Cl), Pikrylchlorid, aus Pikrinsäure mittelst PCl<sub>5</sub>, schmilzt bei 83°. Giebt mit wässrigem Ammoniak Pikramid C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; beim Kochen mit Wasser entsteht Pikrinsäure.

### Derivate des Toluols.

Durch Nitriren von Toluol entstehen hauptsächlich zwei isomere Nitrotoluole C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>, das feste Para- und das flüssige Ortho-nitrotoluol, welche man durch fractionirte Destillation trennt; bei niedriger Temperatur mit rauchender Salpetersäure entsteht vorherrschend der Parakörper, bei höherer Temperatur und Anwendung von Salpeterschwefelsäure aber der Orthokörper.

*Paranitrotoluol* (1, 4) bildet grosse Prismen, schmilzt bei 54° und siedet bei 237°. Mit Chromsäure oxydirt bildet es Paranitrobenzoesäure; durch Reduction entsteht Paratoluidin.

*Orthonitrotoluol* (1, 2) ist flüssig und siedet bei 223°; sp. Gew. 1,163 bei 23°. Es entsteht auch durch theilweise Reduction von Dinitrotoluol mittelst Schwefelammonium und Ersetzung der Gruppe NH<sub>2</sub> in dem so gebildeten Amidonitrotoluol durch H. Durch Chromsäure wird es verbrannt, mit Salpetersäure oxydirt bildet es Orthonitrobenzoesäure; durch Reduction entsteht Orthonitrotoluidin. Fügt man Brom zu Orthonitrotoluol bei 170°, so entsteht Dibromanthranilsäure:



*Metanitrotoluol* (1, 3) entsteht, wenn man Acetparatoluidin  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NH.C_2H_3O \end{array} \right.$  nitrirt und die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es schmilzt bei  $16^\circ$  und siedet bei  $230^\circ$ . Durch Oxydation entsteht Metanitrobenzoësäure, durch Reduction Metatoluidin.

Gew.  $\alpha$ -Dinitrotoluol  $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$  (1, 2, 4— $CH_3$  in 1) entsteht aus Toluol und aus (1, 4)- und (1, 2)-Nitrotoluol beim Kochen mit rauchender Salpetersäure. Krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei  $71^\circ$  und siedet gegen  $300^\circ$ . Durch Oxydation bildet es Dinitrobenzoësäure, aus welcher (1, 3) Dinitrobenzol erhalten wird. Durch Schwefelammonium wird die  $NO_2$ -Gruppe (in 4) reducirt und entsteht Amidonitrotoluol. Das durch Nitriren von (1, 3)-Nitrotoluol entstehende Dinitrotoluol schmilzt bei  $60^\circ$ .

Trinitrotoluol  $C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$  (1, 2, 4, 6— $CH_3$  in 1), entsteht durch Erhitzen von Toluol mit Salpeter-Schwefelsäure, schmilzt bei  $82^\circ$ ; es wird nur sehr schwierig oxydirt. Mit Benzolen und Anilinen bildet es moleculare Verbindungen (vgl. S. 525).

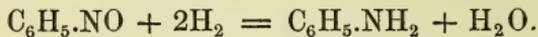
Nitroproducte der höhern Kohlenwasserstoffe sind schon bei letzteren erwähnt worden.

---

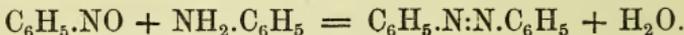
### Nitrosoderivate.

Während die Phenole leicht Nitrosoderivate bilden, sind die Benzolkohlenwasserstoffe nur schwierig dazu befähigt; bis jetzt sind nur Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin erhalten worden.

Nitrosobenzol  $C_6H_5.NO$  entsteht durch Einwirkung von  $NOCl$  oder  $NOBr$  auf eine Lösung von Quecksilberphenyl  $(C_6H_5)_2Hg$  in Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Es ist nur in Lösung bekannt und besitzt einen scharfen Geruch und grüne Farbe. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Anilin reducirt:



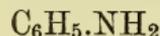
Mit essigsauerm Anilin erwärmt bildet es Azobenzol:



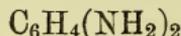

---

### Amidoderivate.

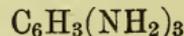
Die Amidverbindungen deriviren durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch Amidogruppen:



Amidobenzol

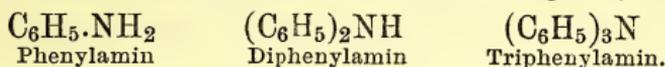


Diamidobenzol



Triamidobenzol.

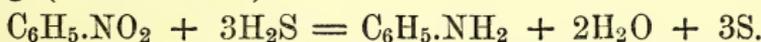
Andererseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergibt, (v. S. 148):



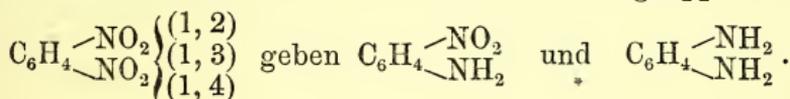
Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analogen der Amine der Fettreihe, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  Benzylamin, welche später zu betrachten sind.

Die Amidoderivate der Benzolreihe werden fast ausschliesslich durch Reduction der Nitroderivate erhalten. Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

1) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

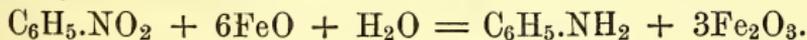


Man löst die Nitroverbindung in Alkohol, fügt concentrirte Ammoniaklösung hinzu und leitet beim Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Schwefel ausgeschieden wird. Alsdann filtrirt man vom Schwefel ab und verdampft die Lösung. Bei den Di- und Trinitroverbindungen wird bei dieser Reaction zuerst nur eine Nitrogruppe reducirt, und gelingt es so leicht als Zwischenproducte Nitroamidverbindungen zu erhalten; nur bei andauerndem Erhitzen wird auch die zweite Nitrogruppe reducirt:

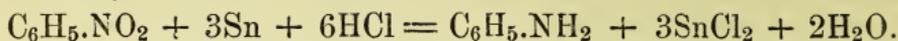


In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im andern Falle wird Chlor oder eine Nitrogruppe durch Schwefel ersetzt (Ber. II, 2056 u. 1156).

2) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Bechamp). Letztere Methode wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin und Toluidin angewandt; die Reduction wird hierbei durch den nascirenden Wasserstoff und das entstehende Eisenoxydul bewirkt:



3) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (oder Essigsäure) (Roussin):



In gleicher Weise wirkt eine Lösung von Zinnchlorür:



Es dient diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen (Ber. II, 35 und 40).

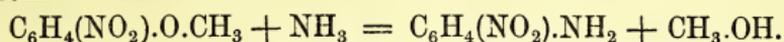
Man übergießt die Nitroverbindung mit rauchender Salzsäure und fügt allmählich die berechnete Menge granulirtes Zinn hinzu (auf 1  $\text{NO}_2$   $1\frac{1}{2}$  Sn); nach einiger Zeit beginnt dann meist ohne weiteres Erwärmen eine heftige Reaction, wobei sich das Zinn und der Nitrokörper auflösen. Die Lösung enthält die Doppelsalze des HCl-Salzes der Amidoverbindung mit Zinnchlorid, wie  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2.\text{HCl})_2.\text{SnCl}_4$ , welche gewöhnlich gut krystallisiren. Aus der Lösung fällt man das Zinn durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  beim Erwärmen, filtrirt das Schwefelzinn ab und erhält in der Lösung das HCl-Salz der Amidoverbindung, aus welchem durch Alkalien die freien Amidokörper abgeschieden werden. Da durch Zinn und Salzsäure zuweilen gechlorte Amidokörper entstehen, so wendet man in solchen Fällen Essigsäure an.

Bei diesem Verfahren, das namentlich im Laboratorium Anwendung findet, werden bei den mehrfach nitrirten Verbindungen gewöhnlich alle Nitrogruppen gleichzeitig reducirt. Wenn man aber alkoholische HCl-Lösung und nur die Hälfte des zur völligen Reduktion nöthigen Zinns anwendet, so kann man die Reduction auch auf einzelne Nitrogruppen beschränken (Kekulé); so erhält man aus Dinitrobenzol zunächst Nitranilin.

Als sonstige reducirende Mittel finden noch zuweilen Anwendung: arsenigsäures Natrium, Zinkstaub (bei alkoh. oder ammoniak. Lösungen), HJ und Jodphosphor. Durch Natriumamalgam werden dagegen die Nitrokörper zu Azoverbindungen reducirt.

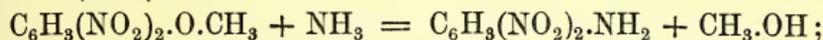
Erhitzt man die Halogenderivate, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , mit Ammoniak, so entstehen nur Spuren der Amidoderivate; ebenso verhalten sich die Phenole. Dagegen reagiren beide Körpergruppen leichter, wenn im Benzolkern Nitrogruppen enthalten sind. So bilden (1,2)- und (1,4)-Chlor- und Bromnitrobenzol beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak die entsprechenden Nitraniline, während die Metaverbindungen nicht reagiren (vgl. S. 525).

Aehnlich entstehen Amidoderivate aus den Nitranisolen (alkylieren Phenolen) beim Erhitzen mit wässrigem oder alkohol. Ammoniak auf 180—200°:



Auch hier sind es die Para- und Orthoderivate die reagiren, nicht aber die Metaderivate.

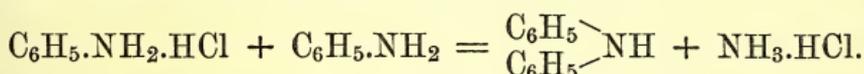
Noch leichter reagiren die Halogenatome am Benzolkern, wenn 2 oder 3 Nitrogruppen eingetreten sind. So geben  $\alpha$ -Chlor- und Brom-dinitrobenzol Dinitranilin (S. 527); desgleichen entstehen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrophenol (ihren Aethern) Dinitroaniline (Ann. 174, 276):



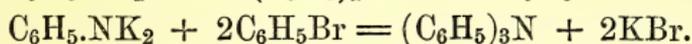
ferner entsteht aus Dinitroanissäure Chrysanissäure.

In einigen Orthodinitroverbindungen wird durch Ammoniak (wie auch Anilin) eine Nitrogruppe durch  $\text{NH}_2$  ersetzt; so giebt Orthodinitrobenzol Orthonitranilin,  $\beta$ -Dinitrochlorbenzol giebt Nitroamidochlorbenzol (S. 524). Die Phenole können auch direct in Amidobenzole umgewandelt werden, wenn man sie mit Chlorzinkammoniak  $\text{ZnCl}_2.\text{NH}_3$  auf 300° erhitzt:  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH} + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Noch leichter reagiren die Naphtole (Ber. 13, 1298).

Die secundären und tertiären Phenylamine können nicht aus den primären (wie  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$ ) durch Einwirkung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  erhalten werden. Man gewinnt die secundären, ähnlich wie die secundären Säureamide (S. 253), durch Erhitzen der Aniline mit  $\text{HCl}$ -Anilinen:



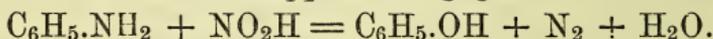
Die tertiären Phenylamine werden aus den Kaliumverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NK}$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  erhalten:



Die Amidoverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe sind organische Basen, welche gleich den Aminen mit Säuren Salze bilden, aus denen sie durch Alkalien wieder abgetrennt werden. Sie sind aber weit schwächere Basen als die Alkylamine, da die Phenylgruppe einen mehr negativen Charakter besitzt (v. S. 496). Noch weniger basisch sind die secundären Phenylamine, wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden; das tertiäre Triphenylamin ist nicht mehr fähig Salze zu bilden.

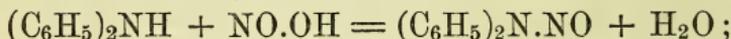
Der basische Charakter der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie  $C_6H_3Cl_2.NH_2$  und  $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$  werden durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Phenylamine gegen salpetrige Säure, welches dem der Alkylamine ganz ähnlich ist (v. S. 151). Die primären Phenylamine geben durch Austausch der Gruppe  $NH_2$  gegen  $OH$  Phenole:

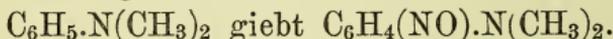


Als Zwischenproducte entstehen hierbei zunächst die Diazo- und Diazoamidoverbindungen (siehe diese).

Die secundären Phenylamine, wie  $(C_6H_5)_2NH$  und  $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ CH_3 \end{array} \right.$ , geben Nitrosoamine (v. S. 154):



während aus den tertiären Amidoderivaten Nitrosoprodukte des Benzolkerns gebildet werden:



Beim Erhitzen von Methyl- und Dimethylanilin auf  $300^\circ$  entstehen durch Umlagerung der Methylgruppen Toluidin und Xylidin (v. S. 507).

$C_6H_5.N(CH_3)_2$  bildet  $C_6H_4(CH_3).NH.CH_3$  und  $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$ .

Beim Kochen mit Alkalien gehen einige Nitroamidoverbindungen durch Austausch der Amidogruppe in die entsprechenden Phenole über.

---

Anilin	$C_6H_5.NH_2$
Toluidine	$C_7H_7.NH_2$
Xylidine	$C_8H_9.NH_2$
Cumidine	$C_9H_{11}.NH_2$ .

**Anilin**  $C_6H_5.NH_2$ , Amidobenzol, wurde zuerst von Unverdorben 1826 durch trockene Destillation von Indigo erhalten (*Krystallin*), später von Fritsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge (*Anilin* 1841). Im Steinkohlentheeröl wurde es von Runge aufgefunden (1834) und *Kyanol*

benannt. Künstlich erhielt es zuerst Zinin (1841) durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Schwefelammonium. Es entsteht bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Körper, so der Steinkohlen, der Knochen, des Indigo, des Isatins. In sehr geringer Menge wird es auch durch Erhitzen von Phenol mit Ammoniak auf  $200^{\circ}$  gebildet. Man gewinnt es gegenwärtig ausschliesslich durch Reduction von Nitrobenzol.

Fabrikmässig geschieht die Darstellung des Anilins durch Erwärmen von Nitrobenzol mit Eisenfeile und Salzsäure. Das feste Reactionsproduct wird mit Kalk versetzt und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. In kleinem Massstabe führt man die Reduction des Nitrobenzols am besten mittelst Zinn und Salzsäure aus.

Das Anilin ist eine farblose dicke Flüssigkeit, von schwachem eigenthümlichem Geruch, die bei  $183^{\circ}$  (corr.) siedet; sp. Gew. 1,036 bei  $0^{\circ}$ . In ganz reinem Zustande erstarrt es in der Kälte und schmilzt bei  $-8^{\circ}$ . In Wasser ist es nur schwer löslich (1 Th. in 31 Th. bei  $12^{\circ}$ ), aber leicht in Alkohol und Aether. Gegen Lackmus verhält es sich neutral; beim Erhitzen verdrängt es Ammoniak aus dessen Salzen, während umgekehrt in der Kälte Ammoniak aus Anilinsalzen letzteres ausscheidet. An der Luft färbt sich das Anilin braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird die Lösung purpurviolett gefärbt; ein Fichtenspan färbt sich mit Anilinsalzen befeuchtet gelb. Fügt man zu Anilin Schwefelsäure und einige Tropfen Kaliumchromat, so entsteht eine rothe, später eine intensiv blaue Färbung.

Als Base verbindet sich das Anilin direct mit Säuren und mit einigen Salzen:  $(C_6H_7N)_2.SnCl_2$ ,  $(C_6H_7N)_2.CuSO_4$ . Die Salze krystallisiren gut und sind in Wasser leicht löslich. Das HCl-Salz  $C_6H_7N.HCl$  bildet zerfliessliche Nadeln; durch Platinchlorid wird aus der alkoholischen Lösung das Doppelsalz  $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$  in gelben Nadeln gefällt. Das Nitrat  $C_6H_7N.NO_3H$  krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln; das oxalsäure Salz  $(C_6H_7N)_2.C_2O_4H_2$ , durch Mengen der alkoholischen Lösungen erhalten, bildet rhombische Prismen.

Kalium ersetzt beim Erwärmen mit Anilin den Wasserstoff der Amidgruppe unter Bildung der Körper  $C_6H_5.NHK$  und  $C_6H_5.NK_2$ ; Natrium wirkt erst bei  $200^{\circ}$  ein. Leichter ist die Einwirkung von Natrium, wenn 1 H-Atom der Amidgruppe noch

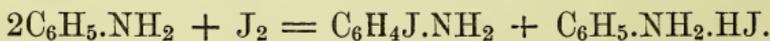
durch Säureradiale ersetzt ist (wie im Acetanilin  $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ ), oder wenn im Benzolkern Halogene enthalten sind; im letzteren Fall wird das Halogen durch den nascirenden Wasserstoff reducirt. An der Luft werden die Natriumverbindungen zu Azoverbindungen oxydirt.

### Substitutionsproducte des Anilins.

Dieselben entstehen: 1) Durch directe Substitution von Anilin. Die Substituirbarkeit der Aniline ist, ähnlich wie die der Phenole, eine weit grössere als die der Benzole. Die Einwirkung der Halogene ist so energisch, dass die Reaction gemässigt werden muss. Lässt man auf die wässrige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so werden direct drei Wasserstoffatome ersetzt. Salpetersäure verwandelt das Anilin in Nitrophenole. Um die Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, muss man von den Säureaniliden, wie Acetanilid  $C_6H_5.NH.C_2H_3O$  (S. 542) ausgehen; letztere werden zunächst substituirt und dann durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure, oder durch Schwefelsäure, aus ihnen die substituirt Aniline abgeschieden.

Lässt man auf in Wasser suspendirtes Acetanilid Chlor und Brom (in wässriger Lösung) oder in Dampfform einwirken, so entstehen ausschliesslich Paraproducte (v. S. 525), da die zugleich gebildeten Orthoproducte sogleich in Bihalogenproducte übergehen. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen ebenfalls zunächst Monoderivate der Para- und Orthoreihe. Ueber den ferneren Einfluss der Amidogruppe auf die Stellung von Brom und Nitro bei der Substitution s. S. 526 und Ber. 13, 962.

Jod vermag direct die Aniline zu substituiren, da die entstehende HJ durch die überschüssigen Aniline gebunden wird (s. S. 74):

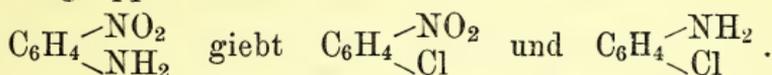


2) Durch Reduction der Halogennitrobenzole mittelst Zink und Salzsäure oder Schwefelammonium (vgl. S. 529); so geben die drei  $C_6H_4Br.NO_2$  die entsprechenden  $C_6H_4Br.NH_2$ .

3) Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf  $150-180^\circ$  erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenoläther, wie  $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_5$ , mit wässrigem Ammoniak.

In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate (vergl. S. 531).

4) Aus den Nitroanilinen können Halogenaniline erhalten werden, indem man zunächst die Amidgruppe mittelst der Diazverbindungen durch Halogene ersetzt und dann die Nitrogruppe reducirt:



Die Orthoverbindungen sind schwächere Basen als die Meta- und Paraverbindungen.

*Ortho-* und *Meta-chloranilin*, aus den entsprechenden Chlornitrobenzolen, sind flüssig; ersteres siedet bei 207°, sp. Gew. 1,23 bei 0° — letzteres siedet bei 230°, sp. Gew. 1,24 bei 0°. Das *Parachloranilin*, aus (1, 4)-Nitranilin und Nitrochlorbenzol und durch Chloriren von Acetanilid erhalten, krystallisirt in glänzenden rhombischen Octaëdern, die in heissem Wasser etwas löslich sind; schmilzt bei 70—71° und siedet fast unzersetzt bei 230—231°. Das HCl-Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

*Orthobromanilin*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NH}_2)$  aus *o*-(Br.NO<sub>2</sub>) und (NH<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>), krystallisirt in Nadeln, die bei 31,5° schmelzen und siedet bei 229°. *Metabromanilin*, aus *m*-Nitranilin und Bromnitrobenzol, schmilzt bei 18° und siedet bei 251°. *Parabromanilin*, aus *p*-Nitranilin und *p*-Nitrobrombenzol, wird leicht durch Einleiten von Bromdampf zu Acetanilin erhalten. Krystallisirt in glänzenden rhomb. Octaëdern und schmilzt bei 63° (66°). Durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung entsteht Benzidin. Beim Destilliren zersetzt es sich in Anilin,  $\alpha$ -Dibromanilin und  $\alpha$ -Tribromanilin.

*Orthojodanilin*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{NH}_2)$  ist noch nicht erhalten. *Metajodanilin* aus *m*-Nitranilin, bildet silberglänzende Blättchen und schmilzt bei 25°. *Parajodanilin*, aus *p*-Nitroiodbenzol und durch directes Jodiren von Anilin oder Einwirkung von Chlorjod auf Acetanilid, bildet Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 60° (83°) und ist in heissem Wasser etwas löslich. Durch Aethyljodid entsteht aus ihm Aethylanilin:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J.NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.C}_2\text{H}_5 + \text{J}_2$ .

$\alpha$ -*Dichloranilin*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2.\text{NH}_2$ , aus Dichloracetanilid (1, 2, 4 — NH<sub>2</sub> in 1), krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 63°.  $\beta$ -*Dichloranilin* aus Nitro-(1, 4)Dichlorbenzol (S. 518), schmilzt bei 54° (v. Ann. 196, 215).

$\alpha$ -*Dibromanilin*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2.\text{NH}_2$  (1, 2, 4—NH<sub>2</sub> in 1) entsteht aus Dibromacetanilid und aus Nitro-(1, 3)-Dibrombenzol (bei 61° schmelzend, S. 519); schmilzt bei 79°.  $\beta$ -*Dibromanilin* aus Nitro-(1, 4) Dibrombenzol schmilzt bei 51—52°.

*α-Trichloranilin*  $C_6H_2Cl_3.NH_2$  (Chlor in 1, 3, 5) wird durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung von HCl-Anilin erhalten, schmilzt bei  $77^{\circ},5$  und siedet bei  $260^{\circ}$ . Es verbindet sich nicht mehr mit Säuren. Giebt durch Ersetzung von  $NH_2$  durch H symmetrisches Trichlorbenzol. *β-Trichloranilin* (1, 2, 4, 5- $NH_2$  in 1) aus Nitro-(1, 2, 4)Trichlorbenzol schmilzt bei  $96,5^{\circ}$  und siedet bei  $270^{\circ}$ .

*α-Tribromanilin*  $C_6H_2Br_3.NH_2$  (Brom in 1, 3, 5) wird durch Einleiten von Bromdampf in die wässrige Lösung von HCl-Anilin erhalten, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei  $119^{\circ}$ . Giebt symmetrisches Tribrombenzol. Das aus gew. Tribrombenzol (1, 2, 4) durch Nitriren und Reduciren entstehende *β-Tribromanilin* (1, 2, 4, 5- $NH_2$  in 1) schmilzt noch nicht bei  $130^{\circ}$ .

Nitraniline  $C_6H_4(NO_2).NH_2$ :

	(1, 2)	(1, 3)	(1, 4)
$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$	Sch. $71^{\circ}$	$114^{\circ}$	$147^{\circ}$
$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right.$	„ $102^{\circ}$	$63^{\circ}$	$147^{\circ}$
$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$	„ $118^{\circ}$	$90^{\circ}$	$172^{\circ}$

Alle drei Nitraniline können aus den 3 entsprechenden Dinitrobenzolen durch theilweise Reduction mittelst Schwefelammonium erhalten werden (vergl. S. 529). Ortho- und Para-nitranilin entstehen aus den entsprechenden Halogennitrobenzolen und den Nitrophenolaethern durch Erhitzen mit Ammoniak (vgl. S. 513); ferner durch Nitriren von Acetanilin. Am leichtesten erhält man alle 3 Nitraniline durch Auflösen von schwefelsaurem Anilin in viel conc. Schwefelsäure und Zufügen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure. Man fällt dann mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf, wobei Ortho- und Meta- übergehen, während Para-nitranilin zurückbleibt. Para- und Meta- entstehen in reichlicher, Ortho- nur in geringer Menge. Durch Krystallisation aus Wasser kann das Gemenge der 3 Isomeren nicht getrennt werden (Ber. 10, 1716).

*Orthonitranilin* (1, 2) bildet gelbe, bei  $71^{\circ}$  schmelzende Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als die beiden Isomeren und reagirt auch leichter. Giebt durch Reduction (1, 2)-Diamidobenzol.

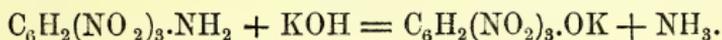
*Metanitranilin* (1, 3), lange gelbe bei  $114^{\circ}$  schmelzende Nadeln. Seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Giebt durch Reduction (1, 3)-Diamidobenzol.

*Paranitranilin* (1, 4) bildet gelbe Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei  $147^{\circ}$  und giebt (1, 4)-Diamidobenzol.

**Dinitranilin**  $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ . Das sog.  $\alpha$ -Dinitranilin entsteht aus Dinitrochlor- und Dinitrobrombenzol, und aus  $\alpha$ -Dinitrophenol (dessen Aether) durch Erhitzen mit Ammoniak. Schmilzt bei  $182^\circ$  und bildet durch Elimination von  $NH_2$  gew. Dinitrobenzol (1, 3). Seine Structur ist daher (1, 2, 4— $NH_2$  in 1).

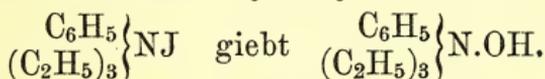
Das  $\beta$ -Dinitranilin entsteht aus  $\beta$ -Dinitrophenol. Es schmilzt bei  $138^\circ$  und giebt ebenfalls (1, 3)-Dinitrobenzol. Seine Structur ist daher (1, 2, 6— $NH_2$  in 1).

**Trinitranilin**  $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ , Picramid genannt, entsteht aus Picrinsäure mittelst des Trinitrochlorbenzols oder des Picrinsäureaethers; ersteres reagirt mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte. Es bildet orangerothe Nadeln und schmilzt bei  $186^\circ$ . Seine Structur ist analog der Picrinsäure (1, 2, 4, 6— $NH_2$  in 1). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Picrinsäure:



### Akohol-anilide.

Im Anilin kann, ähnlich wie in den Aminen der Fettreihe, der Wasserstoff der Amidogruppe durch Alkoholradicale und Säureradicalen ersetzt werden. Die Alkoholderivate entstehen, in ähnlicher Weise wie die höhern Amine, durch Einwirkung der Alkylbromide und -jodide auf Anilin, schon bei gew. Temperatur (vergl. S. 149). Sie können aber auch direct durch Erhitzen von  $ClH$ -Anilin mit den Alkoholen auf etwa  $250^\circ$  gewonnen werden; es bilden sich hierbei zuerst Chloride, welche dann auf das Anilin einwirken. Die tertiären Derivate wie  $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ , können sich weiter mit den Alkoholhaloiden zu Ammoniumverbindungen vereinigen, aus welchen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen:



Umgekehrt können die alkylirten Aniline wieder abgebaut werden. Durch Destillation des Ammoniumhydrates oder der Haloidsalze entsteht Dimethylanilin, welches weiter beim Erhitzen mit  $HCl$ - oder  $HJ$ -Säure auf  $150^\circ$  oder beim Destilliren seines  $HCl$ -Salzes Methylanilin und Anilin regenerirt (vergl. S. 151). Mit Ferrocyankalium bilden die Salze der Aniline Ferrocyanalze, die zur Trennung derselben benutzt werden können (Ann. 190, 184).

Die methyilirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Anwendung und werden durch Erhitzen von Anilin, HCl-Anilin und Methylalkohol auf 220° gewonnen. Leichter erhält man sie durch Einleiten von CH<sub>3</sub>Cl in siedendes Anilin. In beiden Fällen entstehen Methyl- und Dimethylanilin, neben unverändertem Anilin; ihre Trennung und Nachweisung siehe Ber. 10, 591 u. 795.

**Methylanilin** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH(CH<sub>3</sub>) wird in reinem Zustande aus seiner Nitrosoverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder aus der Acetylverbindung durch Verseifen gewonnen; letztere kann auch aus Natriumacetanilid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(Na).C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten werden. Eine bei 190—191° siedende, Anilin-ähnlich riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,976 bei 15°. Seine Salze (mit HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sind nicht krystallisirbar und in Aether löslich. Es wird daher das Methylanilin, im Unterschiede vom Anilin, durch verdünnte Schwefelsäure (aus aetherischer Lösung) nicht krystallinisch ausgeschieden. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bildet es die krystallinische Acetverbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O, welche bei 99,5° schmilzt und bei 245° siedet. Beim Erhitzen auf 335° geht Methylanilin in Paratoluidin C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>).NH<sub>2</sub> über.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylanilin (wie auch auf andere secundäre Phenylamine), oder besser von Kaliumnitrit auf die Lösung des HCl-Salzes, entsteht Nitrosomethylanilin  $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\} \text{N.NO}$ , Phenylmethyl-nitrosoamin (v. S. 532), das sich als braunes Oel ausscheidet und mittelst Aether entzogen werden kann (Ann. 190, 151). Mit Wasserdampf destillirt, bildet es ein gelbes aromatisch riechendes Oel; für sich ist es nicht destillirbar. Giebt die Nitrosoaction (S. 154); verbindet sich nicht mit Säuren. Durch HgNa, oder Zinkstaub und Essigsäure, wird es zu Methylphenylhydrazin reducirt. Durch Zink und Schwefelsäure, oder Zinn und Salzsäure, wird Methylanilin regenerirt; ebenso durch Einwirkung von Anilinen oder von alkoh. Kalilösung (Ber. 11, 757).

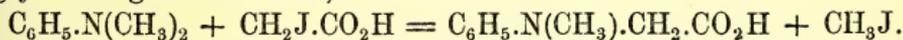
**Dimethylanilin** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird in reinem Zustande durch Destillation von Trimethylphenylammoniumhydrat oder des HCl-Salzes gewonnen; das käufliche enthält bis zu 5% Me-

thylanilin. Ein bei  $192^{\circ}$  siedendes Oel, das bei  $+5^{\circ}$  erstarrt; sp. Gew. 0,955. Seine Salze sind nicht krystallisirbar. Mit Essigsäure bildet es ein essigsäures Salz  $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot C_2H_4O_2$ , das beim Destilliren wieder gespalten wird. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit  $CH_3J$  verbindet es sich zu  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3J$ .

Das Dimethylanilin zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass in ihm, ähnlich wie in den Phenolen, ein H-Atom des Benzolkerns leicht reactionsfähig ist. Durch Einwirkung von salpetriger Säure, oder besser von Natriumnitrit auf das HCl-Salz (Ber. 12, 523), entsteht das HCl-Salz des

Nitrosodimethylanilin  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow N(CH_3)_2 \\ \searrow NO \end{matrix} \cdot HCl$ , das in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Die freie Base, durch Natriumcarbonat aus dem Salze abgeschieden, krystallisirt in grünen metallglänzenden Blättern, die bei  $85^{\circ}$  schmelzen. Verbindet sich direct mit Anilinen und Phenolen unter Bildung von Farbstoffen. Durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium wird es zu Nitrodimethylanilin oxydirt. Mit verdünnter Natronlauge erwärmt zersetzt es sich in Dimethylamin und Paranitrosophenol  $C_6H_4(NO) \cdot OH$  (s. diese).

Wie durch die Nitrosogruppe kann ein Benzolwasserstoff des Dimethylanilins auch durch verschiedene andere Gruppen ersetzt werden. So entsteht durch Einwirkung von  $COCl_2$  ein Säurechlorid und Ketone. Aehnlich wirken Benzoylchlorid, Benzylchlorid und Chloroxalsäureester, während durch Chlor- und Jodessigsäure oder deren Ester durch Verdrängung einer Methylgruppe Phenylglycocoll gebildet wird;



Gleich den Phenolen bildet Dimethylanilin mit Aldehyden (Bittermandelöl, Furfurol, Chloral etc.) Condensationsproducte; mit Säurechloriden (Phtalylchlorid, Salicylchlorid) entstehen Phtaleine und grüne Farbstoffe; mit Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  entsteht das sog. Malachitgrün. Es findet hierbei eine Condensation mehrerer Benzolgruppen statt, unter Bildung von Körpern, die dem Triphenylmethan und den Anilinfarbstoffen nahe stehen.

Aethylanilin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$  siedet bei  $204^{\circ}$ ; sp. Gew. 0,954 bei  $18^{\circ}$ . Die Nitrosaminverbindung  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$  ist ein gelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel, verbindet sich nicht mit Säuren und ist nicht destillirbar (Ber. 8, 1641).

Diaethylanilin  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$  siedet bei  $213^{\circ}$ ; sp. Gew. 0,939 bei  $18^{\circ}$ . Giebt mit Aethyljodid beim Erwärmen das Jodid  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_3J$ , aus welchem durch Silberoxyd die starke Am-

moniumbase  $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$  entsteht; letztere zerfällt beim Destilliren in Diaethylanilin, Aethylen und Wasser. Die Nitrosoverbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown NO \end{matrix}$  bildet grosse grüne Prismen, die bei  $84^\circ$  schmelzen. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Nitrosophenol und Diaethylamin gespalten. Erhitzt man HCl-Anilin mit Isobutylalkohol auf  $230^\circ$  so entsteht durch Umlagerung (v. S. 538) Amidobutylbenzol  $C_6H_4(C_4H_9).NH_2$  (Ber. 14, 1472).

Derivate mit zweiwerthigen Alkoholradicalen entstehen nach ähnlichen Methoden wie die alkylierten Aniline. *Methylenanilin*  $(C_6H_5.NH)_2CH_2$ , Methylendiphenyldiamin, aus Anilin und Methylenjodid, ist eine Flüssigkeit. *Aethylenanilin*  $(C_6H_5.NH)_2C_2H_4$ , aus Anilin und Aethylenbromid, ist krystallinisch und schmilzt bei  $57^\circ$ . Das isomere *Aethylidenanilin*  $(C_6H_5.NH)_2CH.CH_3$  entsteht aus Anilin und Aldehyd in der Kälte. Aehnliche Verbindungen sind auch mit anderen Aldehyden (Acrolein, Valeral, Furfurol) erhalten worden. Mit Chloral entsteht *Trichloaethylidenanilin*  $(C_6H_5.NH)_2CH.CCl_3$ ; bei  $100^\circ$  schmelzende Tafeln, die durch heisses Wasser und Säuren zersetzt werden. Durch Kalihydrat wird es in Phenylcyanid  $C_6H_5.CN$  und KCl gespalten.

Phenylirte Phenylamine (vergl. S. 531).

Diphenylamin  $(C_6H_5)_2NH$  entsteht durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin (Rosanilinblau) und wird durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Anilin auf  $240^\circ$  gewonnen:



Ferner entsteht es durch Erhitzen von Anilin, Phenol und  $ZnCl_2$  auf  $260^\circ$ .

Es ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper, der bei  $54^\circ$  schmilzt und bei  $310^\circ$  siedet. In Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist eine nur schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden. Wird durch Salpetersäure oder Schwefelsäure, welche Stickstoffoxyde enthält, dunkelblau gefärbt und dient zur Darstellung verschiedener Farbstoffe (siehe Anilinfarben).

Durch Einwirkung von Methylchlorid auf Diphenylamin entsteht Methylidiphenylamin  $(C_6H_5)_2N.CH_3$ , eine bei  $290\text{--}295^\circ$  ( $282^\circ$ ) siedende Flüssigkeit. Diphenylnitrosamin  $(C_6H_5)_2N.NO$  entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Diphenylamin,

oder durch Eintragen von HCl-Diphenylamin in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit. Es bildet diamantglänzende gelbliche Tafeln, die bei 66,5° schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure und Salzsäure mit dunkelblauer Farbe.

Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Benzylchlorid und Natronlauge entsteht Benzyl-diphenylamin  $(C_6H_5)_2N.CH_2.C_6H_5$ , das bei 87° schmilzt. Durch Oxydation mit Arsensäure oder Chloranil entsteht aus ihm ein grüner Farbstoff, Viridin, dessen Sulfosäure in ihren Alkalisalzen das sog. Alkaligrün darstellt (Ber. 14, 1385).

Durch Nitriren von Diphenylamin in Eisessig-Lösung entsteht Tetranitrodiphenylamin  $[C_6(NO_2)_2H_3]_2NH$ ; gelbe bei 192° schmelzende Krystalle. Isomere Körper entstehen durch Zusammenschmelzen von Pikrylchlorid  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$  mit Nitroanilinen.

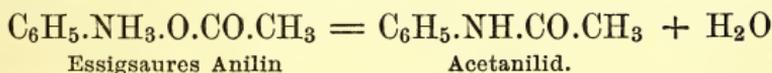
Durch directes Nitriren von Diphenylamin oder Methyl-Diphenylamin entsteht Hexanitrodiphenylamin  $[C_6(NO_2)_3H_2]_2NH$ , Dipicrylamin, das aus Eisessig in gelben Prismen krystallisirt und bei 238° schmilzt. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Das Ammoniumsalz kommt im Handel als ziegelrothes Pulver unter dem Namen Aurantia vor und färbt Wolle und Seide direct schön orange.

**Triphenylamin**  $(C_6H_5)_3N$  entsteht durch Erhitzen von Kaliumanilin mit Brombenzol (S. 531). Grosse quadratische Tafeln, die bei 127° schmelzen und unzersetzt destilliren. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelblauer Farbe; mit Säuren bildet es keine Salze.

---

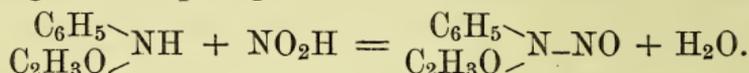
### Säureanilide.

Wie durch Alkoholradicale, so kann in den primären und secundären Anilinen 1 H-Atom der Amid- oder Imidgruppe auch durch Säureradicale ersetzt werden. Diese Anilide genannten Derivate entstehen nach ähnlichen Methoden wie die Säureamide der Fettreihe (vergl. S. 252): durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Aniline, ferner durch Erhitzen ihrer mit organischen Säuren gebildeten Salze:



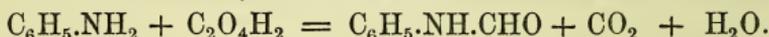
Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitriert

werden (vergl. S. 534). Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylaniline (S. 532) durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosaminderivate:

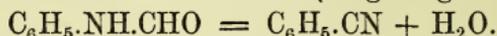


Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitroso-reaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosoamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten.

Formanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CHO}$  entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Ameisensäureester, oder beim raschen Erhitzen mit Oxalsäure:



Es bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen, schmilzt bei  $46^\circ$  und bleibt lange flüssig. Aus der wässerigen Lösung wird durch concentr. Natronlauge die krystallinische Verbindung  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{array} \left\{ \text{NNa} \right.$  gefällt, welche durch Wasser wieder in Formanilid und NaOH gespalten wird. Bei der Destillation mit conc. Salzsäure bildet Formanilid Benzocyanid (in geringer Menge):



Durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf Formanilid entsteht Thioformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CHS}$ ; weisse Nadeln, die bei  $137^\circ$  schmelzen, unter Zersetzung in  $\text{H}_2\text{S}$  und Phenylisocyanid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NC}$ .

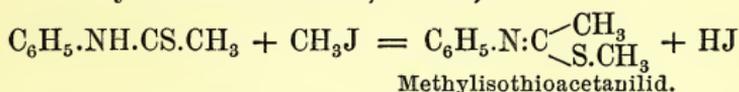
Acetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.CH}_3$  wird durch mehrstündiges Erhitzen von Anilin und Eisessig (gleiche Molecüle) gewonnen. Die erstarrte feste Masse wird dann destillirt. Es bildet eine blättrig krystallinische Masse, schmilzt bei  $114^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $295^\circ$ . Löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Natrium entsteht Natriumacetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(Na).C}_2\text{H}_3\text{O}$ .

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen zuerst Monosubstitutionsproducte (S. 534), aus welchen durch Verseifen die monosubstituirten Aniline erhalten werden. Monochloracetanilid (1, 4) schmilzt bei  $162^\circ$ , Dichloracetanilid schmilzt bei  $140^\circ$ ; beide entstehen auch durch Einwirkung von Chlorkalklösung (mit Essigsäure angesäuert) auf Acetanilid. Das Monobromacetanilid (1, 4) schmilzt bei  $165^\circ$ , Dibromacetanilid bei  $78^\circ$ .

Thioacetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.CH}_3$  (vgl. S. 255) krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei  $75^\circ$  schmelzen. Es löst sich in Al-

kalien und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. *Alkylierte* Thioacetanilide, wie  $C_6H_5.N(CH_3).CS.CH_3$ , entstehen aus den Acetylverbindungen der secundären Aniline (wie Acetmethylanilid  $C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_3$ ) beim Erhitzen mit  $P_2S_5$ , Ber. 15, 528). Thioacetmethylanilid schmilzt bei 58—59° und siedet bei 290°.

Isomer mit ihnen sind die Derivate des hypoth. *Isothioacetanilids*  $C_6H_5.N:C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{SH} \end{matrix}$  (vgl. S. 255), welche durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid gebildet werden (analog der Bildung der Phenylisothiourethane, S. 547, und der Phenylisothioharnstoffe, S. 549):



Die Methylverbindung siedet bei 245°; die Aethylverbindung bei 250°. Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in HCl-Anilin und Thioessigsäureester  $CH_3.CO.SR$  zerlegt.

Zu den Aniliden der *zweiwerthigen* Säuren gehört das

Glycolanilid  $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2H$  oder Phenylglycocoll  $CH_2 \begin{matrix} \text{NH.C}_6H_5 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ .

Es entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Chlor- oder Bromessigsäure in aetherischer oder wässriger Lösung und schmilzt bei 126°. Methylphenylglycocoll  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ , durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Jodessigsäureester entstehend (S. 539), ist flüssig.

Anilide der Oxalsäure.

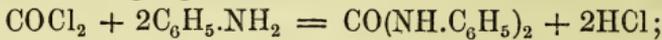
Oxanilid  $C_2O_2 \begin{matrix} \text{NH.C}_6H_5 \\ \text{NH.C}_6H_5 \end{matrix}$ , Diphenyloxamid, wird durch Erhitzen von Anilin (2 Mol.) mit Oxalsäure (1 Mol.) auf 180° erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 245° schmelzen und gegen 320° sieden. Löst sich leicht in Benzol, schwer in heissem Alkohol.

Oxanilsäure  $C_2O_2 \begin{matrix} \text{NH.C}_6H_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsteht durch Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Oxalsäure. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich in heissem Wasser, reagirt sauer und verhält sich als einbasische Säure.

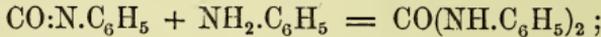
Aehnliche Anilide sind auch aus Bernsteinsäure, Pyroweinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. erhalten worden. Das sehr leicht durch Destillation von Anilin mit Phtalsäureanhydrid entstehende Phtalanil  $C_6H_5.N \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$  schmilzt bei 205° und eignet sich zu verschiedenen weitem Umwandlungen.

## Anilide der Kohlensäure.

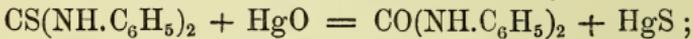
Diphenylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Carbanilid, entsteht: durch Einwirkung von Phosgengas auf Anilin:



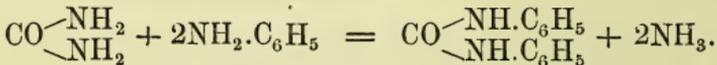
durch Vereinigung von Carbanil (S. 545) mit Anilin:



durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder von alkoholischem KOH auf Sulfcarbanilid (Diphenylthioharnstoff):



durch Erhitzen von Anilin (3 Th.) mit Harnstoff (1 Th.) auf 150–180°:

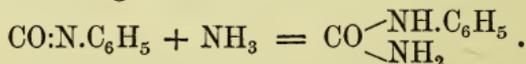


Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von Monophenylharnstoff mit Anilin auf 190° (Ber. 9, 820).

Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind. Schmilzt bei 235° und sublimirt unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Anilin und Harnstoff.

Durch Einleiten von  $\text{COCl}_2$  in die Lösung von Diphenylamin in Chloroform entsteht das sog. Diphenylharnstoffchlorid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.COCl}$ , das in weissen Blättchen krystallisirt, bei 85° schmilzt und mit alkoh. Ammoniak bei 100° den unsymm. Diphenylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  bildet. Lange Nadeln, die bei 189° schmelzen und beim Destilliren in Diphenylamin und Cyansäure zerfallen. Erhitzt man das Chlorid mit Anilin, so entsteht Triphenylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , bei 136° schmelzende Nadeln; mit Diphenylamin entsteht der Tetraphenylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$ , bei 183° schmelzende Krystalle (Ber. 9, 710).

Phenylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Carbanilamid, entsteht ähnlich den alkylirten Harnstoffen (vgl. S. 375): beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in Anilin:  $\text{CO:NH} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  und durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbanil:



Am leichtesten erhält man es durch Verdampfen der wässerigen

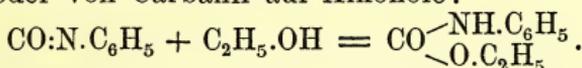
Lösung von HCl-Anilin und isocyansaurem Kalium (Ber. 9, 820). Es bildet in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 144—145° schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Anilin, Ammoniak und Cyanursäure zerlegt.

Bei der Einwirkung der isocyansauren Ester auf Anilin entstehen alkylirte Phenylharnstoffe, wie  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , Aethylphenylharnstoff.

Glycolyphenylharnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array}$ , Phenylhydantoin (vgl.

S. 379) entsteht beim Erhitzen von Phenylglycocoll (S. 543) mit Harnstoff auf 160°; feine Nadeln, die bei 191° schmelzen.

Carbanilsäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array}$ , Phenylcarbaminsäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Ester, Phenylurethane (vgl. S. 369) genannt, entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Anilin oder von Carbanil auf Alkohole:

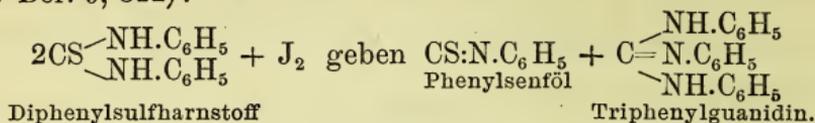


Der Aethylester bildet bei 52° schmelzende Nadeln und siedet bei 237° unter theilweiser Zersetzung in  $\text{CO:N.C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ , die sich beim Stehen wieder verbinden. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff.

Carbanil  $\text{CO:N.C}_6\text{H}_5$ , Isocyansäure-phenyl, entsteht durch Destillation von Oxanilid oder besser von Carbanilsäureestern mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Es bildet eine bewegliche, bei 163° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Das Carbanil verhält sich ganz analog den Isocyansäure-estern (vgl. S. 287). Mit Wasser bildet es Diphenylharnstoff. Mit Ammoniak entsteht Carbanilamid  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ; mit den Aminen entstehen entsprechende Alkylverbindungen. Mit den Alkoholen verbindet sich Carbanil zu Estern der Carbanilsäure.

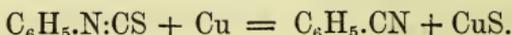
Phenylisocyanid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NC}$ , Phenylcarbylamin, isomer mit Benzotrinitril  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$  (vgl. S. 300), entsteht durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin in einer Lösung von alkohol. Kali (Ber. 10, 1096), ferner beim Destilliren von Diphenylmethenylamidin (S. 552) und von Thioformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CSH}$ . Eine blausäureähnlich, stark riechende Flüssigkeit, die gegen 167° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es ist dichroisch: im reflectirten Lichte blau, im durchgehenden grün. Durch Alkalien wird es nicht verändert, durch Säuren aber in Anilin und Ameisensäure zerlegt. Auf 220° erhitzt geht es in das isomere Benzotrinitril  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$  über. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  vereinigt es sich zu Thioformanilid (S. 542).

Phenylsenföl, Sulfearbanil  $\text{CS:N.C}_6\text{H}_5$ , (vgl. S. 293), entsteht aus Diphenylsulfharnstoff durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure, oder durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung (wobei zugleich Triphenylguanidin entsteht) (vgl. Ber. 9, 812):



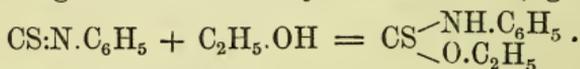
Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von  $\text{CSCl}_2$  auf Anilin.

Das Phenylsenföl ist eine farblose, senfölig riechende Flüssigkeit, die bei  $222^\circ$  siedet. Beim Erhitzen mit reducirtem metallischem Kupfer wird es in Benzonnitril verwandelt:



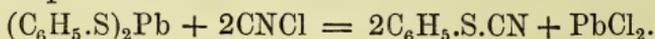
Es beruht hierauf ein Verfahren die Gruppe  $\text{NH}_2$  durch  $\text{CO}_2\text{H}$  zu ersetzen, indem man die Aniline successive in Sulfharnstoffe, Senföle, Nitrile und Säuren überführt.

Allen seinen Reactionen nach verhält sich das Phenylsenföl analog den Senfölen der Fettreihe (vgl. S. 292). Beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf  $120^\circ$ , oder durch Einwirkung alkoh. Kalilösung entstehen Phenylsulfurethane (vgl. S. 372):



Es verbindet sich direct mit Ammoniak und den Aminen.

Das dem Phenylsenföl isomere Rhodanphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{S.CN}$  entsteht durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf schwefelsaures Diazobenzol (s. dieses) und von Cyanchlorid auf das Bleisalz des Phenylmercaptans:



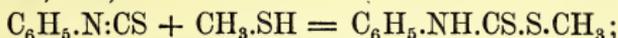
Es bildet eine farblose, bei  $231^\circ$  siedende Flüssigkeit und reagirt ganz analog den Rhodanestern (vgl. S. 291).

Isomer mit Rhodanphenyl und Phenylsenföl ist die vom Amidothiophenol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  der Orthoreihe derivirende Base, das Methenylamidothiophenol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$  (s. Amidophenole).

Derivate der Thiocarbaminsäuren (v. S. 370).

Phenyldithiocarbaminsäure  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{SH} \end{array}$ . Ihr Kaliumsalz entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium (S. 367) mit Anilin und Alkohol und bildet goldgelbe Krystalle. Die Säure, aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt in Anilin und  $\text{CS}_2$ . Ihre

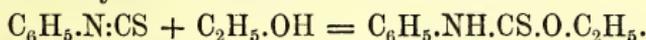
Ester entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföf mit Mercaptanen (Ber. 11, 958):



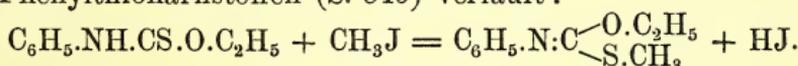
ferner aus den Alkylverbindungen des Diphenylisothioharnstoffs (s. S. 549). Der Methylester schmilzt bei 87—88°; der Aethylester bei 56°.

Derivate der Sulfcarbaminsäure  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , der Thiocarbaminsäure  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$  (v. S. 372) und der isomeren hypoth. *Imidothiocarbonsäure*  $\text{C}(\text{NH}) \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ .

Phenylsulfcarbaminsäure-aethylester, Phenylthiourethan  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , oder  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$  (Phenylimidocarbonaethylthiohydriyl) (Ann. 207, 145), entsteht (analog den Alkylthiourethanen, S. 372) beim Erhitzen von Phenylsenföf mit Alkohol auf 110°:



Er schmilzt bei 71—72° und zerfällt beim Destilliren wieder in Phenylsenföf und Alkohol. Er löst sich, ähnlich den Phenylthioharnstoffen, in Alkalien und bildet auch mit Hg, Ag und Pb Metallverbindungen. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen (nicht aber auf die freien Phenylthiourethane) entstehen Alkylverbindungen des *Phenylimido-aethylthiohydriyls* (s. oben) (die *Phenylisothiourethane*), indem die Reaction wahrscheinlich analog wie bei den Thioacetaniliden (S. 543) und den Phenylthioharnstoffen (S. 549) verläuft:



Die Methylverbindung (Phenylimido-aethylthiomethyl) ist flüssig und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 260—265°. Die Aethylverbindung schmilzt bei 30° und siedet bei 278—280°.

Diese Alkylverbindungen sind in conc. Salzsäure löslich und werden durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure werden sie wieder in Phenylthiourethan und Alkylchloride gespalten, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° in Anilin und Thiokohlensäureester, wie  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O}.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S}.\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ .

Die Ester der *Phenylthiocarbaminsäure* (siehe oben), wie  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}.\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , entstehen aus den Diphenylamidinthioalkylen (S. 549) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (Ber. 15, 339).

Der Methylester schmilzt bei 83—84°; der Aethylester bei 73°. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfallen sie in Anilin, CO<sub>2</sub> und Mercaptane.

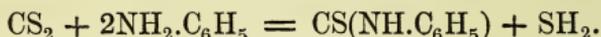
Ein Derivat der Phenylthiocarbaminsäure ist auch das sog.

Phenylsenfölglycolid  $\text{CO} \begin{cases} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \\ \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \end{cases}$  (v. S. 384), welches beim Er-

hitzen von Phenylsenföl oder Phenylthiourethan mit Chloressigsäure und Alkohol auf 160°, ferner beim Kochen von Diphenylthiohydantoin und (Ortho)Phenylthiohydantoin (S. 550) mit Salzsäure entsteht (Ber. 14, 1663). Es krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, schmilzt bei 148° und zerfällt beim Kochen mit Baryt in Anilin, CO<sub>2</sub> und Thioglycolsäure.

Phenylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ , Sulfcabanilamid (vgl. S. 381), entsteht durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Ammoniak  $\text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{CS} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ . Es krystallisirt in Nadeln, die bei 154° schmelzen und bildet mit PtCl<sub>4</sub> ein Doppelsalz. Beim Kochen mit Silbernitrat wird S durch O ersetzt und entsteht Phenylharnstoff.

Diphenylthioharnstoff  $\text{CS} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , Sulfcabanilid, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen:



Man erhält es, indem man gleiche Molecüle von Anilin und KOH in alkoholischer Lösung mit überschüssigem CS<sub>2</sub> eine Stunde lang kocht; die Lösung wird in verdünnte Salzsäure gegossen, der Alkohol verdampft und die Masse aus Alkohol krystallisirt.

Der Diphenylthioharnstoff bildet farblose glänzende Blättchen, schmilzt bei 144° und löst sich leicht in Alkohol. Bei der Einwirkung von alkoholischer Jodlösung entsteht aus ihm Sulfcabanil und Triphenylguanidin (S. 546). Durch Kochen mit HCl-Säure oder Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht Sulfcabanil. Beim Kochen mit alkoholischer Natronlösung oder mit Quecksilberoxyd wird S durch O ersetzt und entsteht Diphenylharnstoff; dagegen wird aus Monophenylthioharnstoff H<sub>2</sub>S abgespalten und Phenylcyanamid gebildet (vgl. S. 383). In wasserfreier Lösung (Benzol) entsteht durch HgO Carbodiphenylimid (S. 552).

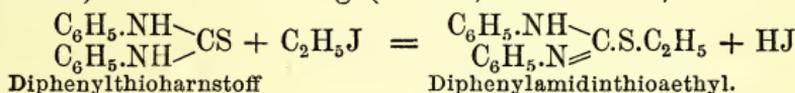
Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd wird S durch NH ersetzt und entsteht Diphenylguanidin (vgl. S. 383):



Phenyl- und Diphenylthioharnstoff lösen sich in Alkalien, indem wahrscheinlich durch Ersetzung des Wasserstoffs einer Imidgruppe (ähnlich wie beim Thioacetanilid  $C_6H_5.NH.CS.CH_3$  — S. 542) Metallverbindungen entstehen, die jedoch nicht isolirt werden konnten; durch Säuren werden die Phenylharnstoffe wieder ausgeschieden.

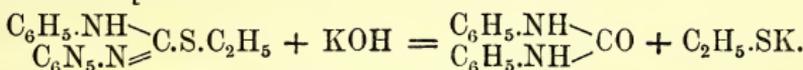
Derivate des hypoth. *Isothioharnstoffs*  $\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ C.SH \\ \diagup \\ NH \end{matrix}$  (Imidothiocarbaminsäure, Amidinthiohydril).

Die Diphenylthioalkylderivate desselben (ihre Haloidsalze) entstehen (ähnlich der Bildung der Isothioacetanilide, S. 543) aus Diphenylthioharnstoff durch Einwirkung von Aetzkali und Alkyljodiden oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden (bromiden) in alkoh. Lösung (Ber. 14, 1489 u. 1775):

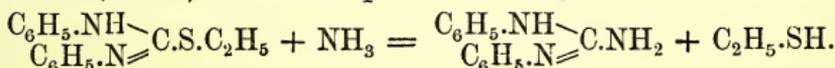


Durch Alkalien werden aus den Haloidsalzen die freien Basen abgeschieden, die in Alkohol löslich sind und mit 1 Aeq. der Säuren sich zu kystallinischen Salzen verbinden.

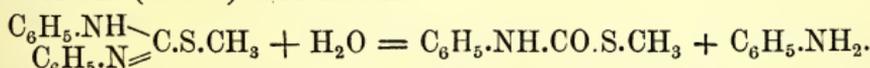
Die Methylverbindung (Diphenylamidinthioaethyl) schmilzt bei  $110^\circ$ . Die Aethylverbindung schmilzt bei  $73^\circ$ . Beim Erwärmen mit alkoh. Kali zerfällt sie in Diphenylharnstoff und Kaliummercaptid:



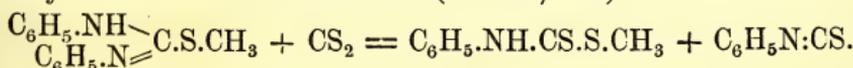
Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf  $120^\circ$  entstehen Diphenylguanidin (S. 551) und Mercaptan:



Beim Destilliren zerfallen die Alkylverbindungen in Carbodiphenylimid  $\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \diagdown \\ C_6H_5.N \\ \diagup \\ C \end{matrix}$  (S. 552) und Mercaptan; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf  $180^\circ$  in Phenylthiocarbaminsäureester (S. 547) und Anilin:



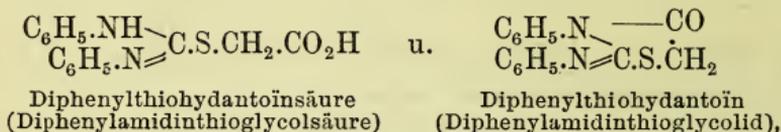
Beim Erhitzen mit  $CS_2$  auf  $160^\circ$  entstehen neben Phenylsenfölyl Phenylthiocarbaminsäureester (Ber. 15, 338):



Die beiden letzteren Spaltungsweisen sind denen der Amidine (S. 304) ganz analog.

Aehnlich wie mit den Alkylhaloiden reagirt Diphenylthioharnstoff auch mit Benzylchlorid  $C_6H_5.CH_2Cl$  und Aethylenbromid (Ber. 15, 343).

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Diphenylthioharnstoff entstehen in analoger Weise (Ann. 207, 128):

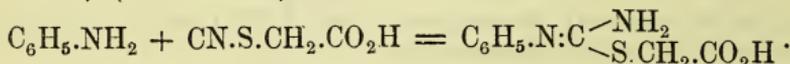


die Diphenylderivate des Thiohydantoïns und der Thiohydantoïnsäure (v. S. 383).

Diphenylthiohydantoïn  $C_{15}H_{12}N_2SO_2$  (Diphenylamidinthioglycolid) krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei  $176^\circ$ . Beim Kochen mit alkoh. Kali zerfällt es, analog den Alkylverbindungen (S. 549), in Diphenylharnstoff und Thioglycolsäure  $HS.CH_2.CO_2H$ . Mit Salzsäure gekocht wird es in Anilin und sog.

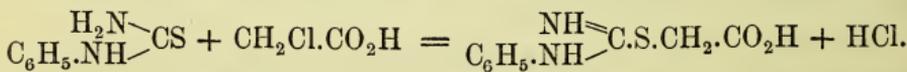
Phenylsenfölglycolid  $C_6H_5.N \text{---} \overset{CO}{CO.S.\dot{C}H_2}$  (S. 548) gespalten.

Phenylthiohydantoïnsäure  $C_6H_5.N \text{---} \overset{H_2N}{C.S.CH_2.CO_2H}$  (Phenylamidinthioglycolsäure) entsteht (analog der Bildung der Amidine aus Aminen und Cyanalkylen, S. 304) durch Zusammenwirken von Anilin und Rhodanessigsäure (oder Chloressigsäure und Rhodan ammonium) (Ber. 14, 732):



Sie löst sich in Alkohol, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $148-152^\circ$ . Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Phenylharnstoff und Thioglycolsäure.

Die isomere (Ortho)Phenylthiohydantoïnsäure  $C_9H_{10}N_2SO_2$  entsteht (analog der Thiohydantoïnsäure, S. 384) aus Phenylthioharnstoff und chloressigsäurem Ammonium (Ber. 14, 1660):



Sie bildet eine amorphe Masse, die sich leicht in Alkalien und Säuren löst. Durch Entziehung von Wasser entsteht aus ihr

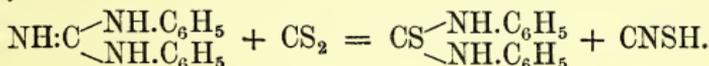
das (Ortho)Phenylthiohydantoïn  $C_6H_5.N \text{---} \overset{NH}{C.S.CH_2}$ , welches bei  $178^\circ$

schmilzt und auch aus Thioharnstoff und Chloracetylanilid  $C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl$  erhalten wird. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure

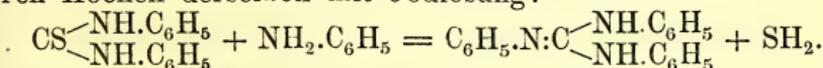
wird es unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in sog. Phenylsenfölglycolid (S. 548) verwandelt (Ber. 14, 1662).

Guanidinderivate (vgl. S. 305).

Diphenylguanidin  $\text{HN}:\text{C} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  $\text{H}_2\text{N.C} \begin{array}{l} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$  (Melanilin) entsteht auch durch Einwirkung von  $\text{CNCl}$  auf trockenes Anilin und durch Kochen von Cyananilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CN}$  mit  $\text{HCl}$ -Anilin. Krystallisirt in langen Nadeln, die bei  $147^\circ$  schmelzen. Es ist eine einsäurige Base und bildet krystallinische Salze. Durch  $\text{CS}_2$  wird es in Sulfearbanilid und Rhodanwasserstoff zersetzt:

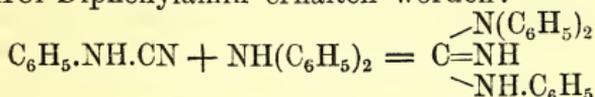


$\alpha$ -Triphenylguanidin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}:\text{C} \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$  entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff und von Diphenylthioharnstoff für sich oder mit reducirtem Kupfer auf  $140^\circ$ . Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff und Anilin mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, oder durch Kochen derselben mit Jodlösung:



Das Triphenylguanidin krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei  $143^\circ$  und ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, aber leicht in Alkohol. Es ist eine einsäurige Base und bildet gut krystallisirende Salze. Beim Erhitzen mit  $\text{CS}_2$  zersetzt es sich umgekehrt in Diphenylthioharnstoff und Phenylsenföl.

Das isomere  $\beta$ -Triphenylguanidin ist durch Erhitzen von Cyananilid mit  $\text{HCl}$ -Diphenylamin erhalten worden:



Krystallisirt in grossen Tafeln, die bei  $131^\circ$  schmelzen (vergl. Ann. 192, 9). Mit  $\text{CS}_2$  erhitzt zersetzt es sich in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Tetraphenylguanidin  $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{CNCl}$  auf Diphenylamin bei  $170^\circ$ . In Wasser unlösliche Krystalle, die bei  $130^\circ$  schmelzen.

Cyanamid- und Cyanderivate.

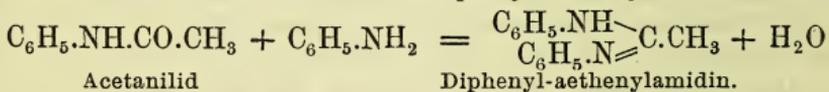
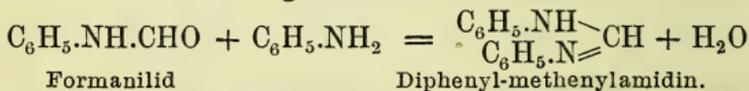
Cyananilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CN}$ , Phenylcyanamid (vergl. S. 302), entsteht durch Einleiten von  $\text{CNCl}$  in die gekühlte alkoholische Lösung von Anilin und durch Erwärmen von Phenylsulfharnstoff

mit Bleioxyd. Krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei  $36^{\circ}$  schmelzen; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Stehen geht es in das polymere Triphenylmélamin  $(C_6H_5.N)_3H_3C_3N_3$  über (vergl. S. 303), das bei  $162^{\circ}$  schmelzende Prismen bildet. Mit  $H_2S$  bildet es Phenylthioharnstoff.

Carbodiphenylimid  $\begin{matrix} C=N.C_6H_5 \\ \equiv N.C_6H_5 \end{matrix}$  entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Lösung von Diphenylthioharnstoff in Benzol, wobei direct  $SH_2$  entzogen wird (vergl. S. 548); ferner durch Destillation von  $\alpha$ -Triphenylguanidin, wobei Anilin abgespalten wird. Eine dicke Flüssigkeit, die bei  $330^{\circ}$  siedet. Beim Stehen polymerisirt es sich zu einer porzellanartigen Masse, die bei  $170^{\circ}$  schmilzt. Durch Aufnahme von Wasser (beim Kochen mit Alkohol) bildet es Diphenylharnstoff; mit  $H_2S$  verbindet es sich zu Diphenylthioharnstoff; mit Anilin entsteht  $\alpha$ -Triphenylguanidin.

Amidinderivate (v. S. 304).

Ausser nach den schon S. 304 erwähnten Methoden entstehen die phenylirten Amidine auch durch Einwirkung von  $PCl_3$  oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin mit Säureaniliden:



Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

Diphenyl-methenylamidin entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf  $180^{\circ}$ , und beim Kochen von Phenylisocyanid  $C_6H_5.NC$  mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei  $135^{\circ}$  und destillirt gegen  $250^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung in  $C_6H_5.NC$  und Anilin.

Diphenyl-aethenylamidin schmilzt bei  $131^{\circ}$ . Phenyläthenylamidin  $C_6H_5.N:C(NH_2).CH_3$ , aus Acetonitril und HCl-Anilin (s. S. 304) ist flüssig.

Zu den Amidinen können ferner auch die aus den Phenylendiaminen der Orthoreihe (S. 556) entstehenden sog. Anhydro- und Aldehydinbasen gerechnet werden.

### Phosphorverbindungen.

Den Amidverbindungen des Benzols entspricht eine Reihe von Phosphorverbindungen.

Phenylphosphin  $C_6H_5.PH_2$  entsteht durch Einwirkung von HJ auf Phosphenylchlorid  $C_6H_5.PCl_2$ . Es ist eine äusserst widerlich riechende Flüssigkeit, die im Wasserstoffstrom bei  $160^\circ$  siedet. Sinkt in Wasser unter und löst sich nicht in Säuren. An der Luft oxydirt es sich zu Phosphenyloxyd  $C_6H_5.PH_2O$ , eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu dem Jodid  $C_6H_5.PH_3J$ , aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

Phosphenylchlorid  $C_6H_5.PCl_2$  entsteht beim Durchleiten eines Gemenges der Dämpfe von Benzol und  $PCl_3$  durch rothglühende Röhren und beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit  $PCl_3$ . Es bildet eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei  $222^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,319 bei  $20^\circ$ . Mit Chlor verbindet es sich zu dem Tetrachlorid  $C_6H_5.PCl_4$ , das bei  $73^\circ$  schmilzt. Mit Sauerstoff entsteht das Oxychlorid  $C_6H_5.PCl_2O$ , eine bei  $260^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser entsteht aus dem Dichlorid die sog. Phosphenylige Säure  $C_6H_5.PHO.OH$  (schmilzt bei  $70^\circ$ ), während das Tetrachlorid die Phosphenylsäure  $C_6H_5.PO(OH)_2$  bildet, welche in bei  $158^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirt (vergl. S. 146).

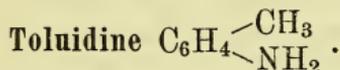
Aehnliche Verbindungen entstehen auch mit Arsen.

Siliciumphenylchlorid  $C_6H_5.SiCl_3$  ist durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit  $SiCl_4$  auf  $300^\circ$  erhalten worden. Es bildet eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei  $197^\circ$  siedet. Mit Wasser zersetzt es sich zu der Verbindung  $C_6H_5.SiO.OH$ , welche man als Benzoësäure betrachten kann, in der IC durch Si ersetzt ist — daher Silicobenzoësäure genannt. Mit Alkohol entsteht der Triäthyläther  $C_6H_5.Si(O.C_2H_5)_3$ , eine bei  $237^\circ$  siedende Flüssigkeit. Mit Zinkaethyl entsteht aus dem Chlorid Siliciumphenyltriaethyl  $C_6H_5.Si(C_2H_5)_3$ , eine bei  $230^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Die Arsen- und Siliciumverbindungen bilden den Uebergang zu den Metallorganischen Verbindungen (vergl. S. 169), von denen indessen in der Benzolreihe nur die Quecksilberverbindungen bekannt sind.

Quecksilberdiphenyl  $(C_6H_5)_2Hg$  entsteht durch längeres Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam; Zusatz von etwas Essigäther erleichtert die Reaction (vergl. S. 174). Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei  $120^\circ$  und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol; in Wasser ist es unlöslich.

Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Säuren wird es unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene (1 Mol.) entstehen die Haloidverbindungen, wie  $C_6H_5.HgJ$ , aus welchen durch feuchtes Silberoxyd das Hydroxylderivat  $C_6H_5.Hg.OH$  gebildet wird, — ein krystallinischer, stark alkalischer Körper, der Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet.



Die 3 isomeren Toluidine entstehen durch Reduction der entsprechenden 3 Nitrotoluole. Das rohe käufliche, durch Reduction von gewöhnlichem Nitrotoluol erhaltene Toluidin (s. S. 527), besteht aus dem Gemenge von festem Para- und flüssigem Orthotoluidin, von denen ersteres bei starkem Abkühlen auskrystallisirt.

Um das Orthotoluidin von dem gelöst gebliebenen Paratoluidin zu trennen, verwandelt man sie durch Erhitzen mit Eisessig in die Acetylverbindungen, löst letztere in 4 Th. conc. Essigsäure und fügt 80 Th. Wasser hinzu: hierbei wird das Acetparatoluid gefällt, während die Orthoverbindung gelöst bleibt. Die Trennung lässt sich ferner durch Behandeln der oxalsauren Salze mit Aether erzielen; das Salz des Orthotoluidins ist viel leichter löslich. Die Reactionen der Toluidine s. Ann. 172, 180.

Durch directe Oxydation werden die Toluidine, ähnlich wie Anilin, meist in Azoverbindungen übergeführt; wenn aber die Amidogruppe durch Säureradicale ersetzt ist, so können diese Säuretoluide mittelst Kaliumpermanganat oxydirt und durch Verseifen aus ihnen Amidobenzoësäuren erhalten werden. Ferner können die Säuretoluide, ähnlich wie die Anilide, chlorirt, bromirt und nitirt werden; hierbei stellt sich die substituierende negative Gruppe stets neben die Amidogruppe (in die Orthostellung). Durch Verseifen dieser Toluide erhält man substituirte Toluidine.

*Paratoluidin* (1, 4), aus festem Paranitrotoluol, krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei  $45^\circ$  und siedet bei  $198^\circ$ . Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Die Acetverbindung  $C_7H_7.NH.C_2H_3O$  schmilzt bei  $147^\circ$  und siedet gegen  $306^\circ$ . Das Formyltoluid  $C_7H_7.NH.CHO$  entsteht durch Destillation von Toluidin mit Oxalsäure (S. 542); mit conc. Salzsäure destillirt bildet es (1, 4)-Tolunitril, welches Terephtalsäure gibt.

Methyl- und Dimethyl-paratoluidin sieden bei  $208^\circ$ .

*Orthotoluidin* (1, 2) (Pseudotoluidin) erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}$  und siedet bei  $199^{\circ}$ ; sp. Gew. 1,00 bis  $16^{\circ}$ . Wird durch Chloralkalilösung und Salzsäure violett gefärbt; ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure färbt es blau. Eisenchlorid scheidet aus der HCl-Lösung einen blauen Körper (Toluidinblau) ab. Seine Acetverbindung schmilzt bei  $107^{\circ}$  und bildet durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  und Verseifen Orthoamidobenzoësäure (Ber. 14, 263).

*Metatoluidin* (1, 3) aus Metanitrotoluol und aus Metanitrobenzaldehyd erstarrt nicht bei  $-13^{\circ}$ , hat das sp. Gew. 0,998 bei  $25^{\circ}$  und siedet bei  $197^{\circ}$ . Seine Acetylverbindung schmilzt bei  $65^{\circ}$ .

*Ditolyamin* ( $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NH entsteht ähnlich dem Diphenylamin (S. 540) durch Erhitzen von HCl-Toluidin mit Toluidin. Ein krystallinischer Körper, der gegen  $360^{\circ}$  siedet.

Die Constitution der Amidoxylole ist nicht näher bekannt.

*Mesidin*, Amidomesitylen,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\cdot\text{NH}_2$  (die  $\text{CH}_3$ -Gruppen symmetr. 1, 3, 5) ist eine bei  $227^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

---

### Diamidoverbindungen.

Die *Diamidobenzole* oder *Phenylendiamine*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  werden aus den 3 Dinitrobenzolen oder Nitroanilinen (S. 536) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen; sie entstehen ferner aus den 6 Diamidobenzoësäuren  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  durch Abspaltung der Carboxylgruppe. Alle drei sind in Wasser, namentlich heissem, leicht löslich, krystallisiren in Tafeln oder Blättchen und färben sich leicht an der Luft. Sie sind zweisäurige Basen, die gut krystallisirende Salze geben.

*Orthodiamidobenzol* (1, 2) bildet 4-seitige Tafeln, schmilzt bei  $102^{\circ}$  und siedet bei  $252^{\circ}$ . Durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat wird die HCl-Lösung dunkelroth gefärbt. *Metadiazidobenzol* (1, 3) aus gew. Dinitrobenzol leicht zu erhalten, schmilzt bei  $63^{\circ}$  und siedet bei  $287^{\circ}$ . Es färbt ganz verdünnte Lösungen von salpetriger Säure intensiv gelb (Ortho- und Para-färben nicht) und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren im Wasser dienen (Ber. 14, 1015). *Paradiazidobenzol* (1, 4) schmilzt bei  $147^{\circ}$  und siedet bei  $267^{\circ}$ ; mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure gekocht bildet es leicht Chinon.

*Triamidobenzol*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$  (1, 2, 3), aus Triamidobenzoësäure (aus Chrysanissäure), bildet dunkelrothe Krystalle, schmilzt bei  $104^{\circ}$  und siedet gegen  $330^{\circ}$ . Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung dunkel violett gefärbt; in Schwefelsäure, die ein wenig Salpetersäure enthält, löst es sich tiefblau.

---

Diamidotoluole, Tolnylendiamine  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ .

$\alpha$ -Diamidotoluol (1, 2, 4- $CH_3$  in 1), durch Reduction von  $\alpha$ -Dinitrotoluol, bildet lange, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, schmilzt bei  $99^\circ$  und siedet bei  $280^\circ$ .

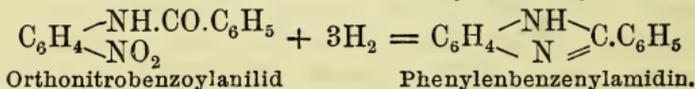
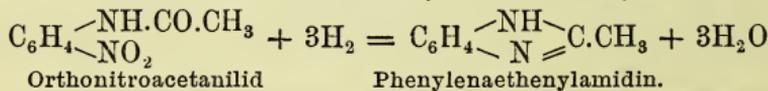
$\beta$ -Diamidotoluol (1, 3, 4- $CH_3$  in 1), die 2  $NH_2$ -Gruppen in der Orthostellung, entsteht aus Nitroparatoluidin bildet in kaltem Wasser leicht lösliche Schuppen, schmilzt bei  $89^\circ$  und siedet bei  $265^\circ$ .  $\gamma$ -Diamidotoluol (1, 2, 3- $CH_3$  in 1), aus Nitroorthotoluidin, schmilzt gegen  $80^\circ$ ; siedet bei  $270^\circ$  und zersetzt sich leicht an der Luft.  $\varepsilon$ -Diamidotoluol (1, 2, 5 = 1, 3, 6- $CH_3$  in 1), aus Ortho- und Metaazoamidotoluol (Ber. 12, 2237) bildet farblose Blättchen, schmilzt bei  $64^\circ$  und giebt durch Oxydation Toluchinon.

*Unterscheidung der Ortho-, Meta- und Paradiamine.* Die Paradiamine bilden durch Oxydation Chinone. Die Metadiamine verbinden sich mit Diazokörpern zu intensiv braun gefärbten Farbstoffen, den sog. Chrysoindinen (s. diese). Die Orthodiamine geben durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) meist intensiv gefärbte metallglänzende Niederschläge; durch salpetrige Säure entstehen aus ihnen Verbindungen der Formel  $R''(N_3H)$  (Ber. 9, 221, u. 12, 1297). Ferner bilden sie mit Aldehyden die Anhydrobasen (s. unten).

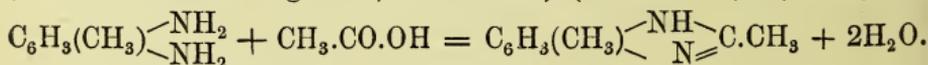
#### Condensationsproducte der Orthodiamidoderivate.

Die Orthodiamidokörper, in denen die  $2NH_2$ -Gruppen sich in der Orthostellung befinden, zeigen die Fähigkeit eigenthümliche basische Verbindungen zu geben, in welchen die zwei Amidgruppen durch ein Kohlenstoffatom verkettet sind. Dieselben entsprechen ganz den Aethenylbasen oder Amidinen (v. S. 304 und 552). Es sind krystallinische einsäurige Basen, die sehr beständig sind und meist gut krystallisirende Salze geben. Dieselben entstehen:

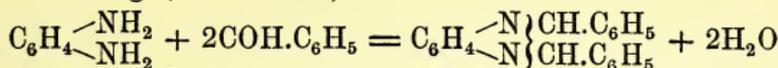
1) Aus den Orthonitro-säureaniliden durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Essigsäure, indem die  $NO_2$ -Gruppe zu  $NH_2$  reducirt und zugleich Wasser abgespalten wird — *Anhydrobasen* von Hobrecker und Hübner (Ann. 209, 339):



2) Aus den Orthophenylendiaminen durch Erhitzen mit Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Phtalsäure) (Ber. 8, 677, 10, 1123):



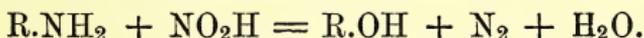
Aehnliche Derivate geben die Orthodiamine auch mit den Aldehyden (Benzaldehyd, Furfurol, Salicylaldehyd) — *Aldehydinbasen* von Ladenburg (Ber. II, 590):



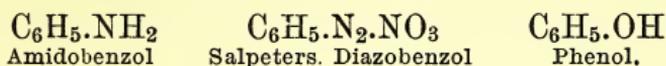
Nimmt man zu dieser Reaction die salzsauren Salze der Diamine (mit 2HCl), so wird 1 Mol. HCl frei, und können dadurch leicht die Orthodiamine von den Meta- und Paradiaminen unterschieden werden (Ber. II, 600 u. 1650).

### Diazoverbindungen.

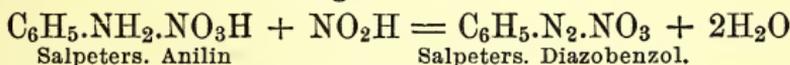
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amidoverbindungen der Fettreihe wird die Amidogruppe direct durch die Hydroxylgruppe ersetzt (v. S. 151):



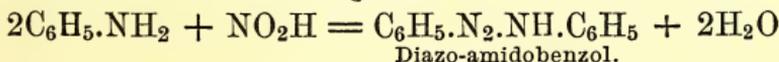
Die Amidoproducte der Benzolreihe geben dagegen zuerst als Zwischenproducte die sog. Diazoverbindungen, welche weiter in Hydroxylverbindungen übergeführt werden können:



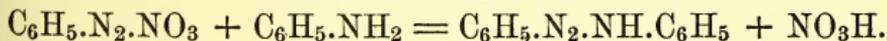
Je nach den Bedingungen der Reaction werden Diazo- oder Diazoamido-verbindungen erhalten. Lässt man salpetrige Säure (oder deren Dämpfe) auf die Salze der Amidoderivate in wässriger Lösung einwirken, so entstehen Salze der Diazoverbindungen:



Wirkt man dagegen auf die freien Amidoverbindungen in alkoholischer oder aetherischer Lösung, so entstehen die Diazoamidoverbindungen:



Es werden hierbei zunächst die Diazoverbindungen gebildet, welche mit einem zweiten Molecül der freien Base sich zu Diazoamidoverbindungen vereinigen (s. S. 559):



Anstatt mit freier salpetriger Säure (ihren Dämpfen) auf die Salze der Amidokörper einzuwirken, gewinnt man die Diazokörper leichter und reiner, indem man die Amidokörper in 2 Aeq. verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure löst und die äquivalente Menge Kalium- oder Natriumnitrit hinzufügt (Ber. 8, 1073):

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_3\text{H} + \text{NO}_3\text{H} + \text{NO}_2\text{K} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3\text{K}.$$

Zur Darstellung der Diazoamidverbindungen fügt man zu der aetherischen Lösung des Amidokörpers (2 Mol.) Amylnitrit oder Aethylnitrit (1 Mol.) hinzu und lässt über Schwefelsäure verdunsten (ibid):

$$2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH};$$

Oder man fügt zu der wässerigen Lösung der HCl-Aniline (2 Mol.) die wässerige Lösung von  $\text{NO}_2\text{K}$  u.  $\text{KOH}$  (je 1 Mol.):

$$2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{NO}_2\text{K} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Die Reaction verläuft hierbei in der Weise, dass durch  $\text{NO}_2\text{K}$  und 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  die Diazoverbindung gebildet wird, welche sich mit dem durch  $\text{KOH}$  frei gemachten Anilin sogleich zu der Diazoamidoverbindung vereinigt (vgl. Amidoazobenzol). Alle diese Reactionen müssen in der Kälte ausgeführt werden.

Aus den secundären Anilinbasen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure dieselben Diazokörper, indem die Alkylgruppe als Alkohol abgespalten wird:

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NO}_3\text{H} + \text{NO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH};$$

während durch Einwirkung von Kaliumnitrit Nitrosokörper erhalten werden (vgl. S. 538).

Durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf die gelösten Diazoamidokörper werden sie in Diazokörper übergeführt, und letztere zuletzt in Phenole verwandelt.

Die Diazoverbindungen sind Anfang der 60er Jahre von P. Griess entdeckt worden; ihre Structur wurde von Kekulé aufgeklärt. Sie enthalten alle die aus 2 Atomen Stickstoff bestehende Diazogruppe  $\text{N}_2$ , welche einerseits 1 Atom Wasserstoff im Benzol ersetzt, andererseits mit noch einer einwerthigen Gruppe verbunden ist — wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

Salpetersaures Diazobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$
Schwefelsaures Diazobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$
Diazobenzolchlorid	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{NCl}$
Diazobenzolkalium	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{OK}$
Diazobenzolsilber	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{OAg}$
Diazoamidobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
Diazobenzolsulfosäure	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$

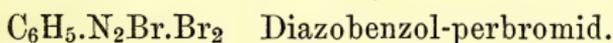
Diese Struktur der Diazokörper ist gegenwärtig völlig bewiesen durch die Existenz der sog. Tetrabrombenzoldiazosulfosäure  $C_6Br_4 \left\langle \begin{array}{l} N_2 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle$  (Ber. 9, 1537), ferner durch die Beziehungen der Diazokörper zu den Hydrazinen (vgl. Ann. 190, 100).

Das sog. freie Diazobenzol ist noch nicht im reinen Zustande erhalten und analysirt worden; es entspricht aber wahrscheinlich der Formel  $C_6H_5.N=N.OH$ .

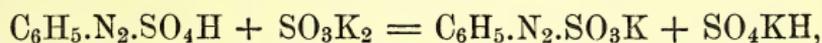
Die Diazochloride vermögen mit Goldchlorid und Platinchlorid Doppelsalze zu bilden, wie



Die Diazobromide vereinigen sich mit noch 2 Atomen Brom zu Perbromiden:

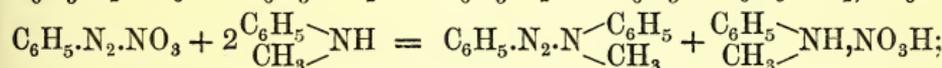
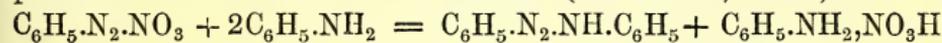


Die schwefelsauren Salze geben durch Einwirkung von Kaliumsulfid Diazosulfosäuren:

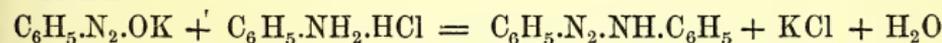


welche durch Reduction in Hydrazine übergehen.

Die **Diazoamidverbindungen** entstehen auch durch directe Zusammenwirkung der Salze der Diazoverbindungen mit primären und secundären Anilinen (v. Ber. 14, 2448):

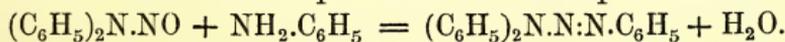


ferner:

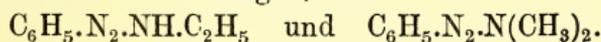


Es erklärt sich hieraus die Bildung der Diazoamidkörper bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die freien Amidkörper (S. 557).

Ferner können die Diazoamidkörper auch durch Einwirkung der Nitrosoamine auf die primären Amidkörper entstehen:

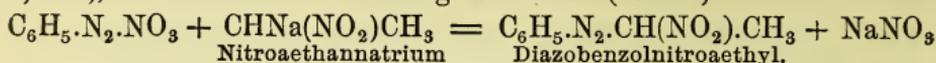


Wie mit den primären und secundären Anilinen, so vermögen die Diazokörper auch mit den primären und secundären (nicht aber mit tertiären) Aminen der Fettreihe zu gemischten Diazoamidverbindungen sich zu vereinigen, wie:



In gleicher Weise reagiren die Diazoverbindungen auch mit den

Natriumsalzen der primären und secundären Nitroethane (Ber. 9, 384), wie auch der Acetessigsäureester (S. 264):

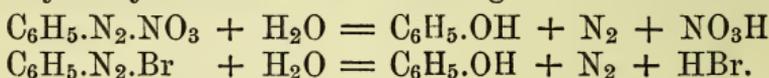


Diese so gebildeten Körper stehen gleichsam in der Mitte zwischen den Diazo- und den Azokörpern.

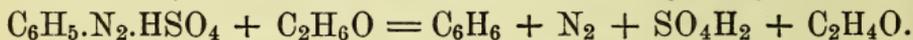
Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Sie sind meist sehr unbeständig und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion.

Die Diazoverbindungen sind sehr reactionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Kocht man die Salze der Diazoverbindungen (am besten die schwefelsauren) mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von Phenolen:

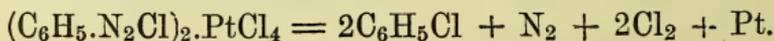


Kocht man die Salze mit starkem Alkohol, so wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen Kohlenwasserstoffe, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird;

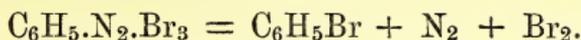


Anstatt die Amidokörper zuerst in Diazokörper überzuführen, kann man in ihnen auch direct die  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Wasserstoff ersetzen, indem man sie in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol (Aethylnitrit) einträgt und erwärmt; es entsteht hierbei zuerst der Diazokörper, der durch den Alkohol sogleich zerlegt wird. Zuweilen empfiehlt es sich den Amidokörper in wenig conc. Schwefelsäure zu lösen, salpetrige Säure einzuleiten und dann mit Alkohol zu zerlegen (Ber. 9, 899).

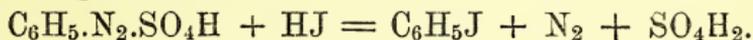
Erhitzt man die  $\text{PtCl}_4$ -Doppelsalze (S. 559) für sich oder besser mit trockener Soda und Kochsalz, so destilliren Chlorproducte der Benzole über:



Die Perbromide der Diazoverbindungen geben bei der trockenen Destillation, oder besser beim Kochen mit starkem Alkohol (wobei letzterer zu Aldehyd oxydirt wird) Bromverbindungen der Benzole:

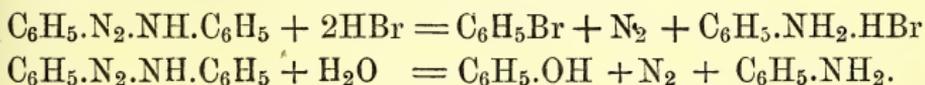


Erwärmt man die Diazosalze mit HJ-Säure, so werden Jodide ausgeschieden:



HBr- und HCl-Säure wirken ähnlich, wenn der Diazokörper noch negative Gruppen enthält (Ber. 8, 1428 u. 13, 964).

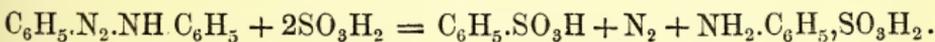
Die Diazoamidokörper, wie  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$  Diazoamidobenzol, sind meist gelbe neutrale Körper, die sich nicht mit Säuren verbinden; in Wasser unlöslich, lösen sie sich in Alkohol, Aether, Benzol. Sie sind weit beständiger als die Diazokörper und verändern sich meist nicht an der Luft; dagegen erleiden sie ganz ähnliche Reactionen wie die Diazokörper. Sie zerfallen hierbei in die beiden Componenten: die Amidoverbindung trennt sich ab, während die Diazogruppe die entsprechende Umwandlung erleidet:



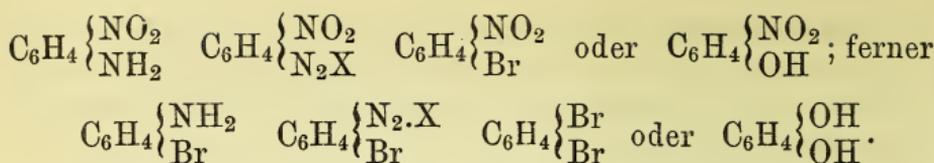
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wird auch die Amidogruppe in die Diazogruppe verwandelt:



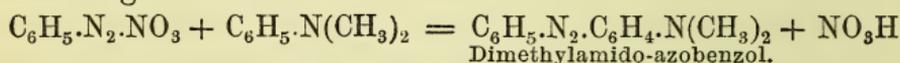
Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt unter Bildung von Benzolsulfosäuren (Ber. 9, 1715):



Ganz in derselben Weise reagiren auch die Diazoprodukte der substituirten Amidoderivate. Es dient daher der Uebergang durch die Diazo- oder Diazoamidverbindungen als vorzügliches Mittel, um die Amidokörper (resp. Nitrokörper) in die entsprechenden Halogen- und Oxyverbindungen überzuführen. So erhält man aus den drei isomeren Nitranilinen successive folgende zu den drei Reihen gehörenden Derivate:

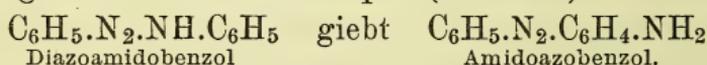


*Umwandlung der Diazokörper in Azokörper.* Ausser den erwähnten Umwandlungen zeigen die Diazokörper noch andere bemerkenswerthe Reactionen. Während sie mit primären und secundären Anilinen Diazoamidokörper geben (S. 556), bilden sie mit den tertiären Anilinen die Amidoazokörper (s. S. 568), indem die Diazogruppe in einen neuen Benzolkern eingreift:



In gleicher Weise wirken sie auf die Phenole, die Phenolsulfosäuren und Phenylendiamine  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  der Metareihe, wobei verschiedene Klassen von Farbstoffen entstehen (die Chrysoïdine, Tropaeoline, Induline), die alle zu der Gruppe der Azokörper gehören (siehe S. 569).

In analoger Weise erleiden die Diazoamidokörper schon beim Stehen oder bei Einwirkung von Anilinen eine Umwandlung in dieselben Azokörper (s. S. 568).



Die Beziehungen der Diazokörper zu den Hydrazinkörpern siehe diese (S. 573).

*Reactionen der Diazokörper.* Alle Diazokörper, auch die Diazoamidokörper, geben ähnlich wie die Nitrosokörper (wie auch die salpetrigsauren Salze), wenn man sie in ein Gemenge von Phenol mit conc. Schwefelsäure einträgt, intensive Färbungen; es entstehen hierbei Farbstoffe (Tropäoline), die zu den Azokörpern gehören (*Reaction von Liebermann*). Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Diazokörper eine alkoholische Lösung von Metadiamidobenzol (oder andere Metadiamidokörper), so entstehen rothe oder braune Färbungen; die Diazoamidokörper reagiren hierbei nur nach Zusatz von Essigsäure (Ber. 9, 1309). Die hierbei entstehenden Azokörper gehören zu den Chrysoïdinen (S. 568).

**Salpetersaures Diazobenzol**  $C_6H_5.N_2.NO_3$  entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf  $NO_3H$ -Anilin in wässriger oder alkoholischer Lösung, oder auf die ätherische Lösung von Diazo-amidobenzol (bei Gegenwart von Salpetersäure).

Zur Darstellung wird salpetersaures Anilin mit wenig Wasser übergossen, der Kolben von aussen mit Eis gekühlt, und dann salpetrige Säure (aus  $As_2O_3$  und Salpetersäure vom sp. Gew. 1,35) eingeleitet, bis alles gelöst ist und aus einer Probe des Products durch Kalilauge nicht mehr Anilin ausgeschieden wird. Sodann filtrirt man die dunkle Lösung und fügt Alkohol und Aether hinzu, wodurch salpetersaures Diazobenzol als krystallinische Masse ausgeschieden wird. Oder man wirkt auf salpetersaures Anilin mit Kaliumnitrit ein (vgl. S. 558).

Das salpetersaure Diazobenzol bildet lange farblose Nadeln und ist in trockenem Zustande ziemlich beständig. An feuchter Luft bräunt und zersetzt es sich rasch. Beim Erhitzen explodirt es heftig.

Das schwefelsaure Diazobenzol  $C_6H_5.N_2.SO_3H$  wird in ähnlicher Weise aus dem schwefelsauren Anilin erhalten. Zweckmässiger ist es zu der Lösung des salpetersauren Diazobenzols Schwefelsäure (mit 2 Vol. Wasser verdünnt) und dann Alkohol (3 Volum) und Aether hinzuzufügen. Es scheidet sich dann am Boden die wässrige Lösung des schwefelsauren Diazosalzes aus, welche nach nochmaligem Behandeln mit Alkohol und Aether und Verdunsten unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt. Es bildet farblose Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Explodirt bei  $100^\circ$ .

Diazobenzolsulfosäure  $C_6H_5.N_2.SO_3H$ . Ihr Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von schwefligsaurem Kali salpetersaures Diazobenzol einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei von  $C_6H_5.N_2.SO_3K$  erstarrt (Ann. 190, 73). Durch saures schwefligsaures Kali entsteht dagegen benzolhydrazinsulfosaures Kali  $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$  (s. S. 573).

Diazobenzolbromid  $C_6H_5.N_2.Br$  scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man zu der aetherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Diazobenzolperbromid  $C_6H_5.N_2.Br_3$  wird aus der wässrigen Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in  $HBr$ -Säure oder  $NaBr$  als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisirt es aus kaltem Alkohol in gelben

Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobromid übergeführt.

Das Platindoppelsalz  $(C_6H_5.N_2.Cl)_2.PtCl_4$  wird in gelben Prismen gefällt, wenn man zu der Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes eine salzsaure Lösung von  $PtCl_4$  hinzufügt. Es ist in Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen.

Diazobenzolkalium  $C_6H_5.N_2.OK$  wird durch conc. Kalilauge aus salpetersaurem Diazobenzol als gelbe Flüssigkeit ausgeschieden, die beim Verdunsten auf dem Wasserbade krystallisirt. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; die wässrige Lösung zersetzt sich leicht.

Diazobenzolsilber  $C_6H_5.N_2.OAg$  wird durch Silbernitrat aus der Lösung der Kaliumverbindung als grauer Niederschlag gefällt, der sehr heftig explodirt. Aehnlich erhält man auch die Verbindungen mit Quecksilber, Blei, Zink und anderen Metallen.

Das freie Diazobenzol (S. 559) wird aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure als schweres Oel gefällt, das sich sogleich zersetzt.

**Diazo-amidobenzol**  $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5$  entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Anilin; ferner beim Mengen von salpetersaurem Diazobenzol mit Anilin, und wenn man  $HCl$ -Anilin mit schwach alkalischer Natriumnitrit-lösung übergiesst (vgl. S. 568).

Man löst Anilin in Alkohol (6—10 Vol.), kühlt und leitet salpetrige Säure ein, bis eine Probe beim Verdunsten krystallinisch erstarrt. Alsdann giesst man die Lösung in Wasser. Es scheidet sich ein dunkles Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt; man wäscht es mit kaltem und krystallisirt dann aus heissem Alkohol.

Das Diazo-amidobenzol bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Schmilzt bei  $91^{\circ}$  und explodirt dann.

Es vereinigt sich nicht mit Säuren, bildet aber mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz  $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ , das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich die Verbindung  $C_6H_5.N_2.NAg.C_6H_5$  in röthlichen Nadeln aus.

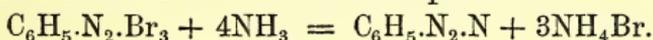
• Beim Stehen der alkoholischen Lösung, namentlich bei Gegenwart einer geringen Menge von  $HCl$ -Anilin, erleidet das Diazo-amidobenzol die interessante Umlagerung in Amidoazobenzol (S. 568).

Diazobenzol-aethylamin  $C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$  entsteht beim Vermengen von salpetersaurem Diazobenzol mit Aethylamin; es ist der Dimethylverbindung ganz ähnlich.

Diazobenzol-dimethylamin  $C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2$  ist ein gelbliches Oel und bildet mit Säuren meist sehr unbeständige Salze, welche beim Erwärmen der wässerigen Lösung in Phenol, Stickstoff und Dimethylamin zerlegt werden.

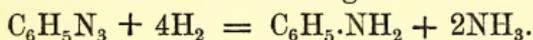
Diazobenzol-nitroaethan  $C_6H_5.N_2.CH(NO_2).CH_3$  (v. S. 560) krystallisirt in orangefarbigen Blättern, die bei  $137^\circ$  schmelzen; löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es verhält sich wie eine Säure, löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und bildet Salze mit zwei Aequivalenten der Basen.

Diazobenzolimid  $C_6H_5.N_3$  entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid:



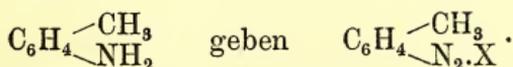
Leichter gewinnt man es aus Phenylhydrazin (s. S. 575).

Es bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Oel, das im luftverdünnten Raum und mit Wasserdampf destillirt werden kann. Löst sich in Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert auf. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung zerfällt es nach der Gleichung:



Die substituirten Amidobenzole, wie  $C_6H_4.Br.NH_2$ , reagiren mit salpetriger Säure ganz wie Anilin und geben ganz analoge Producte. Das freie Diazochlor- und Diazobrombenzol (vgl. S. 559) sind krystallinische Körper, konnten aber ihrer Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden. Eigenthümlich ist, dass die voraussichtlich isomeren Körper Diazobenzol-amidobrombenzol  $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.Br$  und Diazobrombenzol-amidobenzol  $C_6H_4.Br.N_2.NH.C_6H_5$  identisch sind (vgl. Ber. 14, 2447). Die höher substituirten Aniline, wie Trinitranilin  $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$  geben keine Diazoderivate. Die Diamidokörper, wie Phenylendiamin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ , geben ähnliche Diazoderivate, die indessen nur wenig untersucht sind.

Die homologen Aniline, Toluidin, Xylidin geben ganz analoge Diazo- und Diazoamidverbindungen, nach denselben Methoden, mit ganz ähnlichen Eigenschaften. So entstehen aus den 3 Toluidinen (Ortho-, Meta- und Para-) die entsprechenden 3 isomeren Diazotoluidine:



Lässt man salpetrige Säure auf die freien Toluidine einwirken, so entstehen Diazoamidotoluole



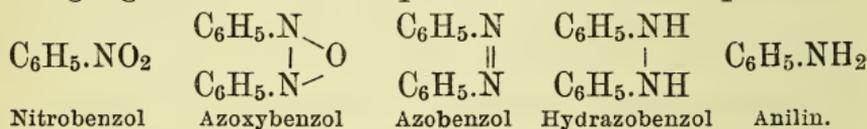
während aber die Paraverbindung unverändert auftritt, lagern sich die Ortho- und die Metaverbindung (aus Ortho- und Metatoluidin) sogleich in die isomeren Amidoazoverbindungen um (s. S. 568).

### Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe  $N_2$  nur mit einem Benzolkern verbunden, ist sie in den Azokörpern beiderseitig mit Benzolkernen verkettet:

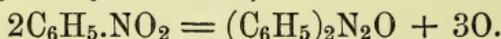


In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff. Man unterscheidet unter ihnen die Azoxy-, die Azo- und die Hydrazokörper, welche gleichsam einen Uebergang von den Nitrokörpern zu den Amidokörpern bilden:



Sie entstehen nach folgenden Methoden:

1) Durch Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, während in saurer Lösung Amidokörper gebildet werden. Durch gemässigte Reduction mittelst alkoholischer Kalilösung entstehen zunächst Azoxykörper (indem der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird):

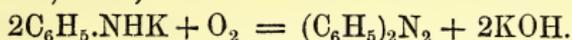


Durch stärkere Reductionsmittel (Natriumamalgam in alkohol. Lösung, Zinkstaub) entstehen direkt Azo- und Hydrazokörper. (In dieser Weise reagiren alle Nitrobenzolkörper, mit Ausnahme des Nitronaphtalins.)

2) Durch Oxydation der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium (Ber. 9, 2098). Umgekehrt werden alle Diazokörper durch energische Reductionsmittel wieder in Amidokörper gespalten.

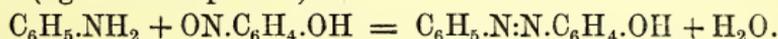
3) Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf die primären Amidokörper; hierbei entstehen Natriumamidverbin-

dungen, die durch den Sauerstoff der Luft zu Azokörpern oxydirt werden (Ber. 10, 1802) :



Aus Bromanilin entsteht in gleicher Weise Azobenzol, indem das Brom durch den nascirenden Wasserstoff reducirt wird.

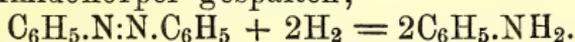
4) Durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf primäre Amidokörper (vgl. Nitrosophenol) :



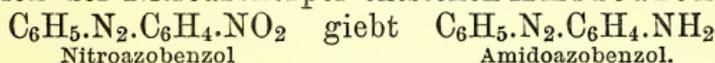
Die Azoxykörper werden durch Reductionsmittel (auch  $\text{H}_2\text{S}$ ) weiter in Azo- und Hydrazokörper verwandelt; umgekehrt gehen die Hydrazokörper durch Oxydation (schon an der Luft) in Azokörper über.

Die Azoxy- und Azoverbindungen sind gelb bis braun gefärbte feste Körper und verbinden sich nicht mit Säuren; die Hydrazoverbindungen sind farblos und werden durch Säuren in alkoholischer Lösung leicht in isomere Amidokörper umgewandelt (s. S. 571).

Durch energische Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure, Erhitzen mit Schwefelammonium auf  $120^\circ$ ) werden alle Azokörper in Amidokörper gespalten;



Die Azoxy- und Azokörper können in Folge ihrer Beständigkeit direct chlorirt, nitriert und sulfurirt werden. Durch Reduction der Nitroazokörper entstehen Amidoazokörper:

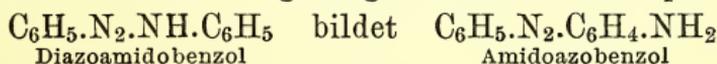


Nitroazobenzol

Amidoazobenzol.

Diese Amidoazokörper entstehen ferner durch eigenenthümliche Reaktionen aus den Diazokörpern:

1) Durch directe Umlagerung der Diazoamidokörper (S. 562):

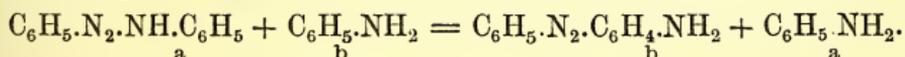


Diazoamidobenzol

Amidoazobenzol

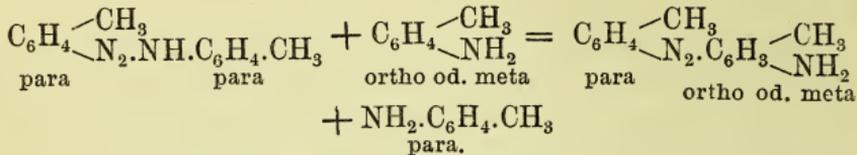
Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, leichter aber durch Einwirkung einer geringen Menge von  $\text{HCl}$ -Anilin.

Hierbei wird die Gruppe  $\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$  aus dem Diazokörper ausgeschieden und die Diazogruppe  $\text{N}_2$  greift in den Benzolkern des Anilins ein:



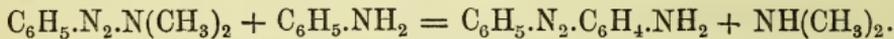
Da nun hierbei wieder Anilin entsteht, so genügt eine ganz

geringe Menge desselben um den Diazokörper in den Azokörper überzuführen. Dass diese Reaction in der That in dieser Weise verläuft, wird dadurch bewiesen, dass auch andere (homologe) Amidokörper in ganz gleicher Weise auf Diazoamidokörper einwirken. So entstehen aus Diazoamidoparatoluidin durch Einwirkung der Salze von Meta- und Orthotoluidin (nicht aber von Paratoluidin) Azoderivate (Ber. 10, 664 u. 1156):

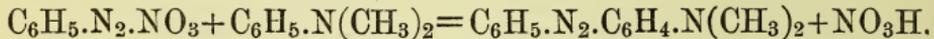


Es zeigt sich hierbei, dass die Reaction nur dann eintritt, wenn in dem einwirkenden Amidokörper der zur Amidogruppe in der Parastellung befindliche Ort des Benzolkerns frei ist: die Diazogruppe  $\text{N}_2$  stellt sich zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Amidokörpers stets in die Parastellung. Es erklärt sich hieraus, weshalb aus Paratoluidin durch salpetrige Säure nur der Diazoamidokörper, aus Ortho- und Metatoluidin aber sogleich die Amidoazokörper gebildet werden (vgl. S. 566).

In gleicher Weise reagiren Diazobenzolaethylamin und Diazobenzoldimethylamin (S. 565) mit  $\text{HCl}$ -Anilin unter Bildung von Amidoazobenzol:

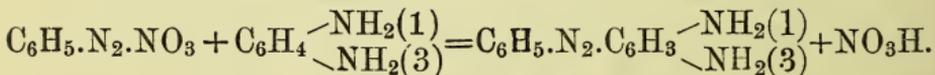


2) Durch Einwirkung der Diazokörper auf die tertiären Aniline (aus den primären und secundären Anilinen entstehen Diazoamidokörper, s. S. 559):



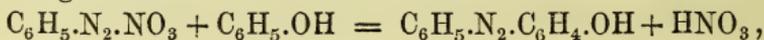
Auch bei dieser Reaction tritt die  $\text{N}_2$ -Gruppe in den Benzolkern und zwar in die Parastellung zur Amidogruppe ein, weshalb Dimethylparatoluidin nicht reagirt (Ber. 10, 526).

3) Durch Einwirkung der Diazokörper auf die Diamidokörper der Metareihe (s. S. 556), während die Ortho- und Paraderivate nicht reagiren (Ber. 10, 389 und 654):

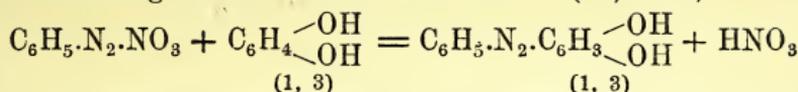


Die so entstehenden Körper sind orange bis braun gefärbte Farbstoffe und werden Chrysoidine genannt.

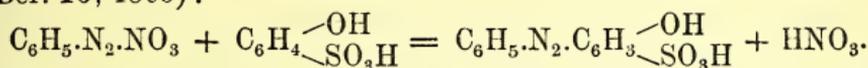
In analoger Weise reagiren die Diazokörper auch auf die Phenole unter Bildung von Oxyazokörpern, — und zwar auf einwerthige Phenole:



auf zweiwerthige Phenole der Metareihe (**10**, 1576):

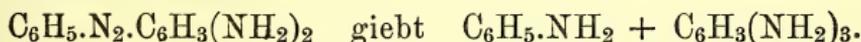


und auf Phenolsulfosäuren und Amidophenole (der Metareihe) (Ber. **10**, 1509):



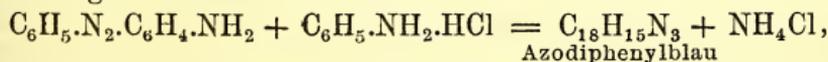
Diese Sulfosäuren der Oxy- oder Amidoazokörper sind ebenfalls Farbstoffe und werden Tropaeoline genannt (Ber. **12**, 258). In gleicher Weise geben alle Diazophenole, Diazosulfophenole etc. mit Phenolen, Sulfophenolen etc. Farbstoffe (Ber. **12**, 143, **10**, 2230).

Die Amidoazokörper sind gelb bis braun gefärbt. Sie sind schwache Basen und bilden mit Säuren roth gefärbte Salze; fügt man zu der alkoholischen Lösung Säuren, so treten rothe Färbungen auf (Unterschied von den Diazokörpern). Durch Zinn und Salzsäure, Kochen mit Zinkstaub und Wasser oder durch Erhitzen mit Schwefelammonium werden die Amidoazokörper wie die Azokörper (S. 567) in zwei Amidokörper gespalten, indem die Diazogruppe  $\text{N}=\text{N}$  gespalten wird und die N-Atome mit je einem Benzolkern gebunden bleiben:



Durch salpetrige Säure werden die Amidoazokörper (gleich den Amidokörpern) in Diazoverbindungen übergeführt, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{X}$ , welche in ganz gleicher Weise wie die einfachen Diazokörper auf Amidokörper, Phenole, Phenolsulfosäure etc. einwirken unter Bildung von sog. Tetrazokörpern. So entsteht mit Phenol der Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$  mit  $\beta$ -Naphtol der Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}$  etc. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf solche Körper, oder durch directe Anwendung von Phenol-(Naphtol)sulfosäuren bei der Synthese der Tetrazokörper gewinnt man Sulfosäuren derselben, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind und sich besonders als Farbstoffe eignen (Biblicher Scharlach, s. Ber. **13**, 800 u. 1838).

Beim Erhitzen der Amidoazokörper mit  $\text{HCl}$ -Anilinen entstehen neue Farbstoffe, und zwar durch Zusammenwirkung gleicher Molecüle, unter Austritt von Salmiak, violette und blaue Farbstoffe — die sog. Induline:



während durch eine complicirtere Reaction die sog. Saffranine gebildet werden (Ber. **10**, 667 u. 875). Die Induline und Saffranine

(wie Naphtalinroth, Azodiphenylblau, Saffranin  $C_{21}H_{20}N_4$ , Mauvein, Chrysanilin) werden durch Kochen mit Zinkstaub entfärbt und färben sich sogleich wieder an der Luft (Unterschied von den Rosanilinfarbstoffen).

Alle Azoverbindungen färben ungebeizte Baumwolle.

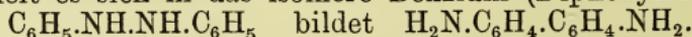
**Azoxybenzol**  $(C_6H_5)_2N_2O$ , Azoxybenzid, entsteht durch Reduction von Nitrobenzol und Oxydation von Amidobenzol (S. 566) und wird am besten aus Nitrobenzol gewonnen.

Zu einer Lösung von 10 Th. Natrium in 250 Th. Methylalkohol fügt man 30 Th. reines Nitrobenzol und erhitzt während 5–6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Hierauf destillirt man den unverbrauchten Methylalkohol ab und wäscht den Rückstand mit Wasser (Ber. 15, 866).

Das Azoxybenzol bildet lange gelbe Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, nicht aber in Wasser. Schmilzt bei  $36^\circ$  und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Azobenzol und Anilin. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird es in Oxyazobenzol  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$  verwandelt (Ber. 14, 2617).

**Azobenzol**  $(C_6H_5)_2N_2$ , Azobenzid, wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkohol. Lösung von Nitrobenzol gewonnen; beim Erhitzen destillirt Azobenzol über, während Azoxybenzol zurückbleibt. Leichter gewinnt man es durch Destillation von Azoxybenzol mit Eisenfeile oder durch Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Kalilauge (Ann. 207, 329). Es bildet grosse rothe Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Schmilzt bei  $68^\circ$  und destillirt bei  $293^\circ$ ; die Dampfdichte bestätigt die Molecularformel. Beim Nitriren entsteht ein Mono- und ein Dinitroproduct  $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.NO_2$ .

**Hydrazobenzol**  $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$  wird aus Azobenzol durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak erhalten, oder durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol. In Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt es in grossen Tafeln und besitzt einen campherähnlichen Geruch. Schmilzt bei  $131^\circ$  und zerfällt weiter in Azobenzol und Anilin; an der Luft oxydirt es sich in alkoholischer Lösung zu Azobenzol. Durch Einwirkung von Säuren verwandelt es sich in das isomere Benzidin (Diphenyldiamin):



Ueber analoge Umlagerungen vgl. Ann. 207, 314).

**Amidoazobenzol**  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$  entsteht durch Reduction von Nitroazobenzol mit Schwefelammonium und durch moleculare Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols (S. 568).

Man gewinnt es am besten durch Einwirkung eines Gemenges von Kaliumnitrit und Kalilauge auf HCl-Anilin; das hierbei zunächst in der Kälte entstehende Diazoamidobenzol (S. 564) lagert sich beim Erwärmen in Amidoazobenzol um.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $123^\circ$  und siedet über  $360^\circ$ . Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, die gelb und violett gefärbt sind, und Wolle und Seide intensiv gelb färben. Durch  $MnO_2$  und Schwefelsäure wird das Amidoazobenzol zu Chinon oxydirt. Durch Zinn und Salzsäure oder Erhitzen mit Schwefelammonium wird es in Paradiamidobenzol und Anilin gespalten.

Das käufliche *Anilingelb* besteht gew. aus dem oxalsauren Salz des Amidoazobenzols. Das sog. *Säuregelb* besteht aus einem Gemenge von Sulfosäuren des Amidoazobenzols und wird durch Sulfuriren des letztern gewonnen, oder indem man Sulfanilsäure  $C_6H_4(SO_3H).NH_2$  zuerst diazotirt und dann mit Anilin behandelt.

**Diamidoazobenzol**  $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$  entsteht durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Metaphenylendiamin (S. 569) und bildet feingelbe Nadeln; die bei  $117^\circ$  schmelzen (Ber. 10, 654). Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen Chrysoïdin vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und Triamidobenzol  $C_6H_3(NH_2)_3$  gespalten.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitroazobenzol (S. 571) entsteht das Diamidohydrazobenzol  $C_6H_4(NH_2).N_2H_2.C_6H_4(NH_2)$ , früher als Diphenin  $C_{12}H_{12}N_4$  beschrieben. Eine gelbe krystallinische Base, die bei  $145^\circ$  schmilzt und mit Säuren rothe Salze bildet. Mit Schwefelammonium erhitzt wird es in 2 Mol. Metaphenylendiamin gespalten.

**Triamidoazobenzol**  $C_{12}H_{13}N_5 = C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow N_2.C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}$  entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin  $C_6H_4(NH_2)_2$ ; es entsteht zuerst eine Diazoverbindung, die dann auf ein zweites Molecül des Diamins einwirkt. Sein HCl-Salz bildet das Phenylbraun (Manchesterbraun, Bismarckbraun, Vesuvin).

Von den zahlreichen complicirtern Azofarbstoffen, den Tropaeolinen, Indulinen und Safraninen (S. 570) seien erwähnt:

**Azodiphenylblau**  $C_{18}H_{15}N_3$ , Phenylamidoazobenzol  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$ , entsteht durch Einwirkung von HCl-Anilin auf Amidoazobenzol (S. 570) und von Nitrobenzol auf reines Anilin und scheint identisch mit dem durch Oxydation von Anilin erhaltenen Violanilin. Das HCl-Salz ist dunkelblau und färbt Wolle und Seide violettblau, aber weniger schön als Anilinblau (oder Diphenylaminblau).

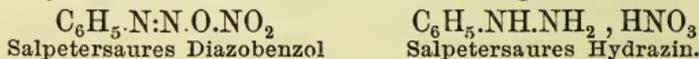
**Saffranin**  $C_{21}H_{20}N_4$  wird aus Orthotoluidin durch Einwirkung von salpetriger Säure und Arsensäure gewonnen (Ber. 5, 526); einfacher entsteht es aus Orthoamidoazotoluol  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{NH}_2$

durch Einwirkung einer geringen Menge an HCl-Orthotoluidin (Ber. 10, 875). Sein HCl-Salz kommt im Handel als bräunliche Paste oder als gelbrothes Pulver vor und ersetzt in der Baumwoll- und Seidenfärberei den Safflor. Die freie Base ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht aber in Aether. Durch conc. Säuren wird die gelbrothe Färbung des Saffranins in eine blaue übergeführt. Mit Anilin erhitzt bildet es einen violetten Farbstoff  $C_{27}H_{24}N_4$ , der mit Mauvein identisch zu sein scheint.

Zu diesen Azofarbstoffen scheinen noch das Chrysanilin oder Phosphin  $C_{20}H_{17}N_3.HCl$  und Mauvanilin  $C_{27}H_{24}N_4$  (Mauvein) zu gehören, welche als Nebenproducte bei der Rosanilinfabrikation gewonnen werden.

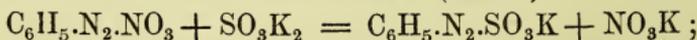
## Hydrazinverbindungen.

Die Hydrazine stehen in naher Beziehung zu den Diazokörpern:

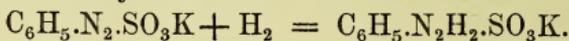


Sie sind Derivate des in freiem Zustande nicht bekannten Diamids oder Hydrazins  $H_2N.NH_2$  (vgl. S. 156). Dieselben entstehen:

1) Aus den Diazoverbindungen durch Einwirkung von Alkalisulfiten. Lässt man auf salpetersaures Diazobenzol in der Kälte neutrales Kaliumsulfid einwirken, so entsteht das gelb gefärbte Kaliumsalz der Diazobenzolsulfosaure (S. 563):



wirkt man aber mit primärem Kaliumsulfid bei 20—30° ein, so entsteht durch weitere Reduction der Diazosulfosaure sogleich das farblose benzolhydrazinsulfosaure Kalium:



In gleicher Weise lässt sich auch das gelbe diazosulfosaure Salz

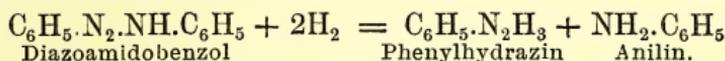
durch schweflige Säure, oder besser durch Zinkstaub und Essigsäure, zu der Hydrazinverbindung reduciren.

Durch Erhitzen des sulfosauren Salzes mit Salzsäure lässt sich das HCl-Salz des Hydrazins gewinnen:

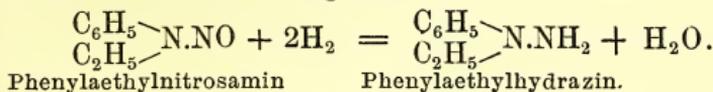
$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + SO_4KH$ ,  
aus welchem man durch Alkalien das freie Hydrazin  $C_6H_5.N_2H_3$  abscheidet.

Zur Darstellung von Phenylhydrazin (Benzolhydrazin) löst man 20 Th. Anilin in 50 Th. Salzsäure (vom sp. Gew. 1,19) und 80 Th. Wasser und fügt die aequivalente Menge Kalium- oder Natriumnitrit (in 2 Th. Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert) hinzu. Die erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid  $C_6H_5.N_2Cl$  fügt man allmählich in eine kalte Lösung von Natriumsulfit; es scheidet sich dann phenylhydrazinsulfonsaures Natrium aus, welches man durch Erhitzen mit Salzsäure zerlegt (Ann. 190, 78).

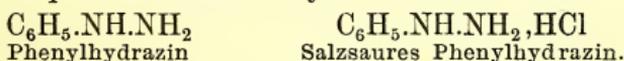
2) Aus den Diazoamidokörpern durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung, wobei sie in Aniline und Hydrazine zerfallen:



3) Aus den Nitrosoaminen (vgl. S. 154 u. 538) durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure:

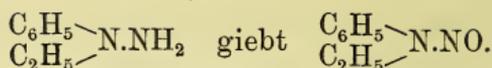


Die Hydrazine der Benzolreihe sind einsäurige Amine, die sich direct mit 1 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen vereinigen:



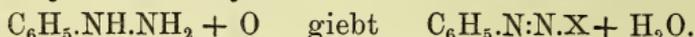
Durch Einwirkung der Alkyljodide oder -bromide wird in ihnen der Wasserstoff der NH-Gruppe durch Alkyle ersetzt und entstehen so secundäre Phenylhydrazine, die mit den durch Reduction der Nitrosoamine erhaltenen identisch sind. Letztere werden nicht mehr substituirt, sondern vereinigen sich mit den Alkylhaloiden zu Ammoniumverbindungen — wie Diaethylphenylazoniumbromid  $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array} N.NH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ C_2H_5 \\ \diagdown \\ Br \end{array}$ . Durch Einwirkung der Säurechloride auf die primären Hydrazine werden in ihnen 1 und 2 H-Atome durch Säureradicale ersetzt.

Mit salpetriger Säure geben die primären Hydrazine, indem der Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt wird, Nitrosoderivate, wie Phenylnitrosohydrazin  $C_6H_5.N(NO).NH_2$ , welche mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction zeigen; aus den secundären Hydrazinen entstehen unter Abspaltung der  $NH_2$ -Gruppe Nitrosoamine:



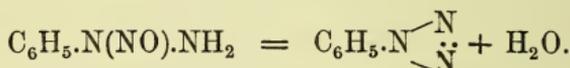
Gegen Reductionsmittel sehr beständig, werden die Hydrazine leicht oxydirt und zerstört. Sie reduciren daher Salze der Schwermetalle und fällen aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul; hierbei reagiren die primären Hydrazine schon in der Kälte, die secundären aber erst beim Erwärmen.

Die primären Phenylhydrazine können leicht wieder in Diazokörper zurückgewandelt werden; es geschieht das durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die schwefelsauren Salze:



Noch leichter werden die sulfosauren Salze (wie  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.SO}_3\text{K}$ ) (S. 573) umgewandelt, welche auch durch Erhitzen der Hydrazine mit Kaliumdisulfat  $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$  erhalten werden können.

Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{H}_3$  bildet ein farbloses Oel, das bei  $233^\circ$  siedet; in der Kälte erstarrt es zu tafelförmigen Krystallen, die bei  $23^\circ$  schmelzen. In kaltem Wasser ist es nur schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. An der Luft färbt es sich leicht roth bis braun. Die Nitrosoverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N(NO).NH}_2$  bildet gelbliche Blättchen und wird durch verdünnte Alkalien sehr leicht durch Abspaltung von Wasser in Diazobenzolimid (S. 565) verwandelt:



Methylphenylhydrazin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N.NH}_2$  ist ein bei  $223^\circ$  siedendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation leicht bräunt. Mit alkalischer Kupferlösung oxydirt bildet es Methylanilin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NH.}$

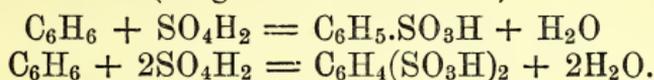
Diphenylhydrazin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N.NH}_2$ , aus Diphenylamin, bildet ein nicht erstarrendes Oel, verhält sich dem Methylphenylhydrazin ganz ähnlich und wird durch Oxydationsmittel wieder in Diphenylamin verwandelt.

### Sulfoverbindungen.

Als Repräsentanten der hierher gehörenden Verbindungen mögen dienen:

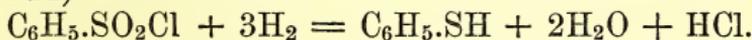
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H}$	Benzolsulfosäure
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2\text{H}$	Benzolsulfinsäure
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$	Benzolsulfon
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$	Benzoldisulfoxyd.

Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe (wie auch aller andern Benzolderivate) entstehen sehr leicht beim Mengen (oder Erwärmen) derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure, während die Fettkörper nur schwieriger Sulfosäuren bilden (vergl. S. 143 und 257):

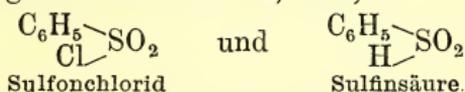


In ähnlicher Weise wie Schwefelsäure wirkt auch Chlorsulfonsäure  $\text{ClSO}_2.\text{OH}$  (Ber. **11**, 2061), und gelingt es mittelst derselben auch Trisulfosäuren darzustellen (Ber. **15**, 307). Ferner können einige Sulfosäuren aus Diazoamidokörpern mittelst schwefliger Säure gebildet werden (vgl. S. 561 u. Ber. **10**, 1715).

Lässt man  $\text{PCl}_5$  auf die Sulfosäuren oder  $\text{POCl}_3$  auf ihre Salze einwirken, so entstehen die Chloranhydride der Sulfosäuren, wie  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$ , welche mit Ammoniak die Sulfamide ( $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{NH}_2$ ) bilden und durch Zink und Salzsäure zu Sulfhydraten (Thiophenolen) reducirt werden (v. S. 144):

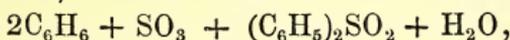


Ersetzt man in den Sulfochloriden Chlor durch Wasserstoff, so entstehen die Sulfinsäuren, in denen das H-Atom an Schwefel gebunden ist (vgl. S. 133 u. Ber. **13**, 1281):

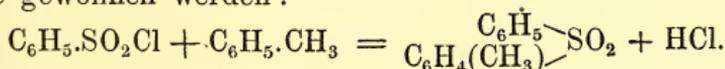


Man gewinnt die Sulfinsäuren (ihre Salze) aus den Sulfochloriden durch Einwirkung von Zinkalkylen, oder von Natriumamalgam auf die aetherischen Lösungen, oder besser von Zinkstaub (vgl. S. 133 u. Ber. **13**, 1278).

Lässt man auf die Benzole Schwefelsäureanhydrid (oder  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) einwirken, so entstehen die Benzolsulfone (v. S. 133):

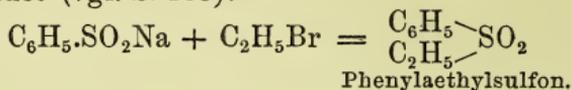


welche auch bei der Destillation der Sulfosäuren (neben Benzolen) und durch Oxydation der Sulfide, wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ , gebildet werden; Sulfoxyde (vgl. S. 131) sind nur mit Alkylgruppen bekannt. Synthetisch entstehen die Benzolsulfone beim Erhitzen von Sulfosäuren mit Benzolen und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ferner bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (Ber. **11**, 2066) auf ein Gemenge der Sulfochloride mit Benzolen, und können so auch gemischte Sulfone gewonnen werden:

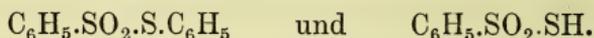


Man erhält so aus Benzolsulfosäure und Toluol, wie auch aus Toluolsulfosäure und Benzol ein und dasselbe Phenyltolylsulfon, wodurch die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel und die Sechswerthigkeit des letzteren erwiesen wird (Ber. **11**, 2181).

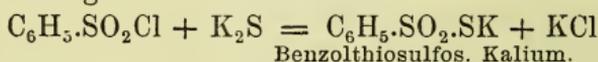
Gemischte Sulfone, die Alkyle enthalten, werden aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren durch Einwirkung von Alkylhaloiden gebildet (vgl. S. 133):



Die sog. Benzoldisulfoxyde, wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$  sind die Ester der Benzolthiosulfosäuren:



Letztere (ihre Salze) entstehen aus den Chloriden der Sulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelalkalien:



Wirkt man auf diese Salze mit Alkylhaloiden ein, so werden die Alkylester der Thiosulfosäuren (die Disulfoxyde) gebildet (Ber. **15**, 121):

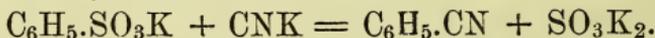


Die Phenylester, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , entstehen durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure, und beim Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser über 100°. Die freien Thiosulfosäuren zerfallen leicht, ähnlich der unterschwefligen Säure, in Sulfinsäuren und Schwefel.

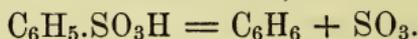
Die Sulfosäuren der Benzolreihe sind denen der Fettreihe ganz ähnlich. Sie sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole:



Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelben Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

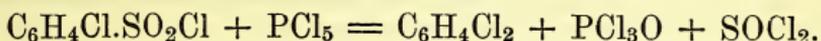


Die freien Säuren bilden bei der trocknen Destillation Kohlenwasserstoffe (neben Benzolsulfonen):

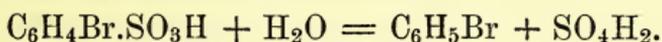


Die Sulfosäuren substituierter Kohlenwasserstoffe werden entweder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf substituierte Kohlenwasserstoffe, oder durch Substitution der Sulfo-

säuren erhalten. Beim Nitriren wird häufig die Sulfo- durch die Nitrogruppe ersetzt; ebenso wird sie beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  zuweilen durch Chlor vertreten:

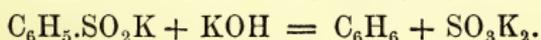


Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $150-200^\circ$  wird in den meisten substituirten Benzolsulfosäuren die Sulfo- gruppe durch Wasserstoff ersetzt:



In gleicher Weise entstehen aus den Nitrobenzolsulfosäuren Nitrobenzole, aus den Amidosulfosäuren Amidobenzole (Ber. 10, 317).

Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen oder längeren Stehen über Schwefelsäure in Sulfosäuren und Disulfoxyde. An der Luft und durch Oxydationsmittel (namentlich  $\text{BaO}_2$ ) werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thiosulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite:



**Benzolsulfosäure**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H}$ . Zur Darstellung wird das Gemenge gleicher Theile Benzol und gew. Schwefelsäure einige Zeit gekocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryum- oder Bleicarbonat gesättigt. Aus den so gewonnenen Salzen wird die freie Sulfosäure mittelst Schwefelsäure, resp.  $\text{H}_2\text{S}$  abgeschieden.

Die Benzolsulfosäure krystallisirt in kleinen Tafeln  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und an der Luft zerfließen. Bei der trockenen Destillation bildet sie Benzol und (in geringer Menge) Sulfobenzid; beim Schmelzen mit Kali entsteht Phenol.

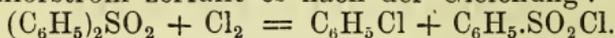
Ihr *Baryumsalz*  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. Das *Zinksalz*  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3)_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in sechsseitigen Tafeln.

**Benzolsulfochlorid**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$  ist ein in Wasser unlösliches Oel, das sich in Alkohol und Aether löst; sp. Gew. 1,378 bei  $23^\circ$ . Unter  $0^\circ$  erstarrt es krystallinisch. Siedet unter Zersetzung bei  $247^\circ$ . Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. Man gewinnt es durch schwaches Erwärmen von  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{Na}$  mit  $\text{PCl}_5$  und Behandeln des Productes mit Wasser. Erwärmt man das Chlorid mit Ammoniak oder Ammoniumcar-

bonat, so entsteht Benzolsulfamid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmilzt bei  $149^\circ$  und sublimirt. Silbernitrat fällt aus der alkoholischen Lösung  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHAg$ . Der Amidwasserstoff kann ferner durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden.

Benzolsulfinsäure  $C_6H_5 \cdot SO_2H$  (ihr Zinksalz), wird durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzolsulfochlorid erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen glänzenden Prismen und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt bei  $69^\circ$  und zersetzt sich bei  $100^\circ$ . An der Luft oxydirt sie sich leicht zu Benzolsulfosäure. Das Silbersalz  $C_6H_5 \cdot SO_2Ag$  ist in Wasser schwer löslich.

Phenylsulfon  $(C_6H_5)_2SO_2$ , Sulfobenzid, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von Phenylsulfid  $(C_6H_5)_2S$ . Man gewinnt es durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder von  $SO_3$  auf Benzol. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in Tafeln. Schmilzt bei  $128-129^\circ$  und destillirt unzersetzt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt:  $(C_6H_5)_2SO_2 + SO_4H_2 = 2C_6H_5 \cdot SO_3H$ . Beim Erhitzen mit  $PCl_5$  oder im Chlorstrom zerfällt es nach der Gleichung:



Auch bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht  $C_6H_5Cl$  und dessen Additionsproducte.

Benzoldisulfoxyd  $(C_6H_5)_2S_2O_2$  (S. 576) entsteht neben Benzolsulfosäure beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf  $130^\circ$ . Krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt bei  $130^\circ$ . In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether.

Benzoldisulfosäuren  $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow SO_3H \\ \rightarrow SO_3H \end{matrix}$ . Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf  $200^\circ$  entstehen Meta- und Parabenzoldisulfosäure, und zwar vorherrschend die erstere, welche durch längeres Erhitzen in die Parasäure übergeht (Ber. 9, 550); man trennt dieselben durch Krystallisation der Kaliumsalze. Die Metadisulfosäure (1, 3) entsteht auch aus Parabrombenzolsulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $220^\circ$  und Ersetzen des Broms mittelst Natriumamalgam; ferner aus Disulfanilsäure (S. 581) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure (1, 2) ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der  $NH_2$ -Gruppe erhalten worden. Die Schmelzpunkte der Sulfochloride und Sulfamide der 3 isomeren Disulfosäuren sind:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	$105^\circ$	$63^\circ$	$132^\circ$
$C_6H_4(SO_2 \cdot NH_2)_2$	$233^\circ$	$229^\circ$	$288^\circ$

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden Dicyanide  $C_6H_4(CN)_2$ ; das Paradicyanid schmilzt bei  $220^\circ$  und giebt Terephtalsäure, das Metadicyanid schmilzt bei  $156^\circ$  und giebt Isophtalsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch die Parasäure Resorcin (Metadioxybenzol); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus Beiden zuerst Metaphenolsulfosäure  $C_6H_4(OH).SO_3H$ .

Die Chlorbenzolsulfosäuren  $C_6H_4Cl.SO_3H$  entstehen aus den 3 Amidobenzolsulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit Salzsäure. Die (1, 4)-Säure entsteht ebenfalls durch Einwirkung von  $SO_4H_2$  auf  $C_6H_5Cl$ . Das Amid der (1, 2)-Säure schmilzt bei  $182^\circ$ ; das Amid der (1, 3)-Säure bei  $148^\circ$ , das der (1, 4)-Säure bei  $143^\circ$ . Das Chlorid der (1, 4)-Säure  $C_6H_4Cl.SO_2Cl$  (bei  $51^\circ$  schmelzend) giebt beim Erhitzen mit  $PCl_5$  (1, 4)- $C_6H_4Cl_2$ .

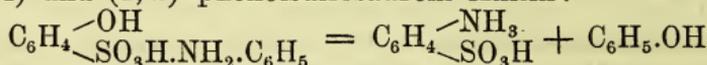
Die Brombenzolsulfosäuren  $C_6H_4Br.SO_3H$  entstehen aus den 3 Amidobenzolsulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit HBr-Säure. Die (1, 4)-Säure entsteht ebenfalls durch Erhitzen von  $C_6H_5Br$  mit  $SO_4H_2$  oder  $SO_3HCl$ ; die (1, 3)-Säure durch Erhitzen von Benzolsulfosäure mit Brom auf  $100^\circ$  oder durch Einwirkung von Brom auf  $C_6H_5.SO_3Ag$  bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bilden sehr zerfliessliche krystallinische Körper; die Parasäure schmilzt bei  $88^\circ$ . Beim Schmelzen mit  $KOH$  geben alle drei Säuren Resorcin (1, 3). Durch Destillation ihrer Kaliumsalze mit Cyankalium oder trockenem Blutlaugensalz geben sie Dicyanide  $C_6H_4(CN)_2$ , welche Dicarbonsäuren bilden; das (1, 4)-Dicyanid giebt Terephtalsäure, das (1, 3)-Dicyanid giebt Isophtalsäure.

Nitrobenzolsulfosäuren  $C_6H_4(NO_2).SO_3H$ . Löst man Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure, oder Benzolsulfosäure in conc. Salpetersäure, so entstehen alle drei Nitrobenzolsulfosäuren, — die (1, 4)-Säure in vorherrschender Menge. Zur Trennung führt man sie mittelst der Chloride in ihre Amide  $C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$  über, welche man dann krystallisirt. Die freien Säuren bilden sehr zerfliessliche krystallinische Massen. Ihre Chloride schmelzen: (1, 2) bei  $67^\circ$ ; (1, 3) bei  $60^\circ$ ; (1, 4) ist flüssig. Ihre Amide schmelzen: (1, 2) bei  $186^\circ$ ; (1, 3) bei  $161^\circ$ ; (1, 4) bei  $131^\circ$ . Durch Schwefelammonium werden sie zu den entsprechenden Amidobenzolsulfosäuren reducirt.

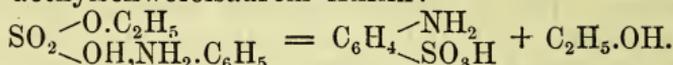
Amidobenzolsulfosäuren  $C_6H_4(NH_2).SO_3H$ . Sie entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren mit Schwefelammonium. Die Parasäure, gew. Sulfanilsäure genannt, wird durch Erhitzen von Anilin (1 Th.) mit stark rauchender Schwefelsäure (2 Th.) bis zum Auftreten von  $SO_2$  gewonnen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich als krystallinische Masse aus. Ihre Diazoverbindungen werden durch  $HBr$  in die entsprechenden Brombenzolsulfosäuren, durch  $HCl$  in die Chlorbenzolsulfosäuren übergeführt.

Alle drei Säuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Die (1, 2)-Säure krystallisiert entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern. Die (1, 3)-Säure krystallisiert in feinen Nadeln, oder mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in verwitternden Prismen.

Die Sulfanilsäure (1, 4) entsteht auch durch Destillation von (1, 4) und (1, 2)-phenolsulfosäurem Anilin:



oder von aethylschwefelsäurem Anilin:



Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol. Sie krystallisiert aus heissem Wasser mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Tafeln und löst sich in 112 Th. Wasser von  $15^\circ$  (Ber. 14, 1933). Bei der Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure oder mit Chromsäure bildet sie in beträchtlicher Menge Chinon.

Durch salpetrige Säure geht sie in Diazosulfobenzolsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{N:N} \end{array}$  über, welche aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisiert und sehr heftig explodiert. Mit Wasser auf  $80^\circ$  erhitzt geht die Diazosäure in Paraphenolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$  über; beim Erhitzen mit absolutem Alkohol giebt sie Benzolsulfosäure. Durch Schwefelwasserstoff wird sie wieder in Sulfanilsäure umgewandelt.

In gleicher Weise werden auch Ortho- und Meta-amidobenzolsulfosäure durch salpetrige Säure sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung in Diazoverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array}$  übergeführt; Diazoamidoverbindungen (wie bei den Amidobenzoësäuren) entstehen hierbei nicht (Ber. 10, 1536).

Durch Erhitzen der Sulfanilsäure mit rauchender Schwefelsäure auf  $180^\circ$  entsteht die Disulfanilsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2$  (1, 4, 2— $\text{NH}_2$  in 1), welche durch Ersetzung der Amidogruppe Metabenzoldisulfosäure bildet.

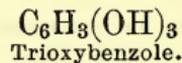
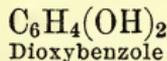
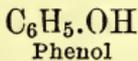
**Toluolsulfosäuren**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$ . Beim Lösen von Toluol in Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure entsteht wesentlich die Paraverbindung, neben der Orthoverbindung (Ber. 13, 1293). Das Chlorid der Parasäure ist fest und schmilzt bei  $69^\circ$ , das der Orthosäure ist flüssig. Mit Aetzkali geschmolzen bildet die Parasäure Parakresol und Paraoxybenzoësäure, die Orthosäure aber Orthokresol und Salicylsäure. Durch Oxydation

mit Chromsäuremischung entsteht aus ersterer Parasulfobenzoësäure, während letztere zerstört wird.

Durch Erhitzen von Toluol mit rauchender Schwefelsäure werden Toluoldisulfosäuren gebildet. Die Sulfosäuren der höheren Benzole sind bei den letzteren erwähnt worden.

## Phenole.

Durch Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolen durch Hydroxyle deriviren die ein-, zwei- und mehrwerthigen Phenole:

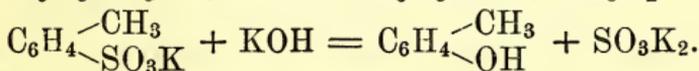
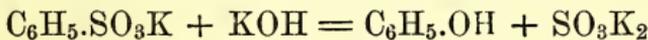


Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender, säureähnlicher Charakter wird durch die mehr negative Natur der Phenylgruppe bedingt (S. 496). Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Phenole sind folgende:

1) Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässrige Lösung der Amidokörper, oder Zersetzung der Diazoverbindungen durch Kochen mit Wasser (v. S. 560).

Von den Diazoverbindungen eignen sich namentlich die schwefelsauren Salze, indem die salpetersauren Salze meist leicht Nitrophenole bilden. Am besten löst man die Amidoverbindungen in verdünnter Schwefelsäure (2 Aeq.), fügt wässrige Kaliumnitritlösung hinzu (1 Mol.) und kocht die stark verdünnte Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung.

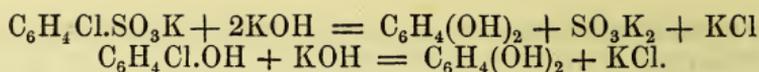
2) Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat:



Die Sulfogruppe wird hierbei als schwefligsaures Salz abgespalten (vergl. S. 144).

Die Operation wird in einer Silberschale bei höherer oder niederer Temperatur ausgeführt, die Schmelze mit Schwefelsäure übersättigt und das Phenol meist mit Aether ausgeschüttelt.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch OH-Gruppen ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole:



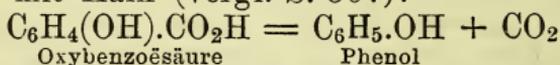
Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresolsulfosäure Kresol.

3) In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd (Palladiumwasserstoff und Wasser), ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (Ber. 14, 1144).

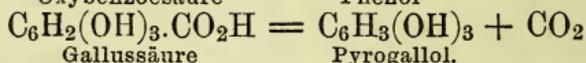
4) Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalien, wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt — und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden. So geben Ortho- und Parachlornitrobenzol (nicht aber Meta-) durch Erhitzen mit Natronlauge auf 120° die entsprechenden Nitrophenole (vergl. S. 525); die Dinitrochlorbenzole reagiren schon beim Kochen mit Carbonaten, das Trinitrochlorbenzol schon mit Wasser.

Auch in den Nitroamidokörpern wird die Amidogruppe durch Kochen mit wässerigen Alkalien ersetzt; Ortho- und para-nitranilin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NH}_2$  (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (vgl. S. 524).

5) Trockene Destillation der Salze der Oxysäuren der Benzolreihe mit Kalk (vergl. S. 507):



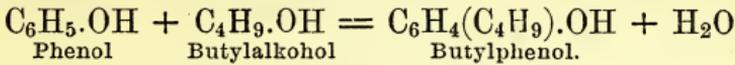
Oxybenzoësäure                      Phenol



Gallussäure                              Pyrogallol.

6) Trockene Destillation verschiedener complicirter Kohlenstoffverbindungen, wie Holz und Steinkohlen. Um die Phenole aus dem Steinkohlentheeröl abzuscheiden, schüttelt man die bei 150—200° siedende Fraction mit wässeriger Kalilauge, trennt die wässerige Lösung von dem aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Oel, und sättigt dieselbe mit Salzsäure. Die ausgeschiedenen Phenole werden durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Holztheeröle (*Kreosot*) bestehen aus einem Gemenge verschiedener Phenole und ihrer Aether; der von 180—300° siedende Antheil enthält Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ , Parakresol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{OH}$ , Phlorol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2.\text{OH}$ , ferner Guajacol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CH}_3).\text{OH}$ , Kreosol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{O.CH}_3).\text{OH}$  und die Dimethylaether von Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , Methyl- und Propylpyrogallol (Ber. 14, 2006).

7) Eine Synthese der höhern Phenole durch Einführung von Alkylen in Benzolphenol findet sehr leicht beim Erhitzen desselben mit Alkoholen und  $ZnCl_2$  statt (Ber. 14, 1842 u. 15, 150):

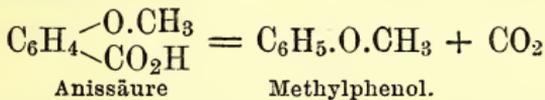


8) Im Thierorganismus werden verschiedene Benzolkörper in Phenole verwandelt; so entsteht aus Benzol Phenol, aus Brombenzol Bromphenol, aus Anilin Amidophenol, aus Phenol Hydrochinon. Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet, als Phenolschwefelsäuren (S. 586) im Harn von Säugethieren.

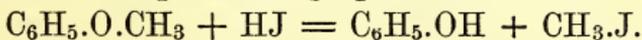
Die Phenole sind die Analoga der tertiären Alkohole, besitzen aber einen mehr säureähnlichen Charakter (S. 582); der Hydroxylwasserstoff kann bei Einwirkung von Basen, namentlich der Alkalien, leicht durch Metalle ersetzt werden. Durch Kohlensäure werden aus diesen Salzen die Phenole wieder ausgeschieden. Die säureähnliche Natur der Phenole wird durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern erhöht; so zeigt das Trinitrophenol die Eigenschaften einer Säure, indem es kohlen-saure Salze zerlegt.

Der Hydroxyl-wasserstoff der Phenole kann durch Alkohol- und Säure-radiale ersetzt werden. Die Alkoholaether entstehen: durch Einwirkung der Jodide der Alkoholradiale auf die Salze der Phenole (namentlich die Silbersalze), oder durch Erhitzen des Gemenges der Phenole und der Jodide mit Kalilauge (Ber. 12, 763):

$C_6H_5.OH + C_2H_5J + KOH = C_6H_5.O.C_2H_5 + KJ + H_2O$ ;  
ferner durch trockene Destillation der Phenolaether der Oxy-säuren mit Kalk:



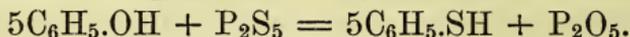
Durch Kochen mit Alkalien werden die Alkoholaether nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure aber werden sie in die Componenten gespalten:



Die Säureester entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder -anhydride auf die Phenole oder ihre Salze; beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

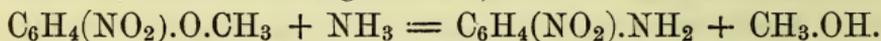
Bei der Einwirkung von Schwefelphosphor entstehen aus den Phenolen Thiophenole:



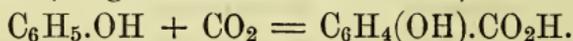
Durch Halogenverbindungen des Phosphors wird in den Phenolen die Hydroxylgruppe durch Halogene ersetzt unter Bildung substituirtter Benzole. Erhitzt man die Phenole mit Zinkstaub, so werden sie zu Kohlenwasserstoffen reducirt. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak werden sie in Aniline übergeführt (v. S. 531).

Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 %) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur jedoch noch nicht aufgeklärt ist. Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von  $SO_4H_2$  auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern (vgl. S. 562). Auch durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole gefärbt.

In allen Phenolen kann ferner der Wasserstoff des Benzolrestes durch Halogene, und die Gruppen  $NO_2$ ,  $SO_3H$  etc. substituirt werden. In den Nitroproducten der Alkoholaether der Phenole kann (ähnlich wie in den Säureestern) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die OH-Gruppe durch  $NH_2$  ersetzt werden (vgl. S. 531):



Bei der Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd können die Phenole und ihre Halogenproducte in Oxyssäuren übergeführt werden (vergl. aromatische Säuren):



Mit Chloroform und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde (wie  $C_6H_4(OH).CHO$ ), mit Vierfach-chlorkohlenstoff entstehen Oxyssäuren (siehe diese). Mit den Diazokörpern bilden die Phenole Azoverbindungen, zu welchen die als Farbstoffe verwandten Tropaeoline gehören (vgl. S. 569). Mit Benzotrichlorid  $C_6H_5.CCl_3$  geben alle Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der Aurine gehören und vom Triphenylmethan  $CH(C_6H_5)_3$  deriviren (s. dieses). Mit Phtalsäure verbinden sich die Phenole zu den sog. Phtaleinen.

## Einwerthige Phenole.

Phenol	$C_6H_5.OH$
Kresole	$C_6H_4(CH_3).OH$
Xylenole	$C_6H_3(CH_3)_2.OH.$

**Benzolphenol**  $C_6H_5.OH$ , Phenol, Carbonsäure (Kreosot) wurde zuerst von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden (1834). Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den 3 Oxybenzoësäuren etc. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

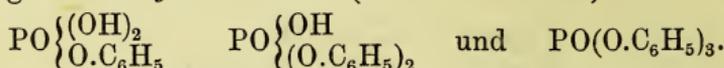
Das käufliche Phenol bildet eine krystallinische Masse, die sich leicht röthlich färbt und an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit zerfließt. Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen, schmilzt bei  $42^\circ$  und siedet bei  $183^\circ$ ; sp. Gew. 1,084 bei  $0^\circ$ . Es besitzt einen charakteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von  $20^\circ$ , sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Eisenoxysalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt. Bromwasser fällt aus selbst sehr verdünnten Lösungen Tribromphenol. Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole  $C_{12}H_{10}(OH)_2$  — Derivate des Diphenyls (siehe dieses).

Das Phenolkalium  $C_6H_5.OK$ , durch Auflösen von Phenol in Kalilauge erhalten, krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln. Durch  $CO_2$  wird aus ihm Phenol ausgeschieden, welches daher nicht in kohlen-sauren Alkalien löslich ist. Aehnliche Verbindungen bilden auch Baryt, Kalk und Bleioxyd.

Säureester des Phenols (vgl. S. 584).

Phenolschwefelsäure  $C_6H_5.O.SO_3H$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie aus ihren Salzen durch concentr. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz  $C_6H_5.O.SO_3K$  bildet in kaltem Wasser schwer lösliche blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch (nach dem Genuss von Phenol) im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es, gleich dem anderer Phenole, durch Erhitzen von Phenolkalium mit Pyroschwefelsäure-Kalium in wässriger Lösung (Ber. 9, 1715).

Phenolester der Phosphorsäure entstehen durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Phenol (neben Chloriden):



Der Triphenylester ist eine dicke, über  $360^\circ$  siedende Flüssigkeit. Bei überschüssigem  $\text{PCl}_5$  und beim Erwärmen entsteht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

Der Kohlensäureester  $\text{CO}(\text{O.C}_6\text{H}_5)_2$  entsteht durch Erhitzen von Phenol mit  $\text{COCl}_2$  auf  $150^\circ$  und bildet glänzende Nadeln, die bei  $78^\circ$  schmelzen.

Der Essigsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O}$  entsteht auch durch Kochen des Phosphorsäureesters mit essigsauerm Kalium und bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $190^\circ$  siedet.

Phenylglycolsäure  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{O.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (isomer mit Mandelsäure), entsteht durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Phenolkalium auf  $150^\circ$ . Lange seideglänzende Nadeln, die bei  $96^\circ$  schmelzen. In analoger Weise reagiren auch alle anderen Phenole.

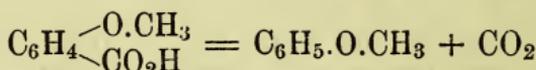
Oxalsäure-aethylphenylester  $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \text{O.C}_6\text{H}_5 \\ \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{array}$  entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester (S. 394) auf Phenol und bildet ein bei  $263^\circ$  siedendes Oel, das mit Wasser allmählich in Phenol, Oxalsäure und Alkohol zerfällt.

Der Bernsteinsäureester  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Phenol und Succinylchlorid, bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei  $118^\circ$  und siedet bei  $330^\circ$ .

Allophansäure-phenol  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH.CO}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  (vgl. S. 380) entsteht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in wasserfreies Phenol. Eine krystallinische Masse, die sich bei  $150^\circ$  in Phenol und Cyanursäure zersetzt.

Alkoholaether des Phenols (vgl. S. 584).

Phenolmethylaether  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.CH}_3$ , Anisol, entsteht durch Erhitzen von Phenolkalium mit Methyljodid oder methylschwefelsauerm Kali in alkohol. Lösung auf  $120^\circ$ , und durch Destillation von Anissäure oder Methylsalicylsäure mit Kalk oder Baryt:



Methyloxybenzoësäure                      Anisol.

Er bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $152^\circ$  siedet; sp. Gew. 0,991 bei  $15^\circ$ . Mit HJ-Säure auf  $130^\circ$  er-

hitzt zerfällt er in Phenol und Methylalkohol. Durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

Durch Einwirkung von Brom entstehen aus ihm Substitutionsproducte: Bromanisol  $C_6H_4Br.O.CH_3$ , eine bei  $223^\circ$  siedende Flüssigkeit; Dibromanisol krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei  $59^\circ$  und siedet bei  $272^\circ$ ; Tribromanisol schmilzt bei  $87^\circ$  und sublimirt. Durch weitere Einwirkung von Brom entsteht Bromanil  $C_6Br_4O_2$ .

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisol entstehen zwei Mono-nitroanisele (1, 4) und (1, 2).

Phenolaethylaether  $C_6H_5.O.C_2H_5$ , Phenetol, aus Phenol und aus Aethylsalicylsäure, ist eine aromatische, bei  $172^\circ$  siedende Flüssigkeit. Der Isoamylaether siedet bei  $225^\circ$ .

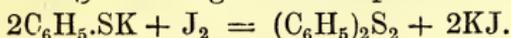
Phenol-aethylenaether  $(C_6H_5.O)_2C_2H_4$  entsteht aus Aethylenbromid und Phenolkalium und bildet bei  $95^\circ$  schmelzende Blättchen.

Phenolaether  $(C_6H_5)_2O$ , Diphenyloxyd, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylaether) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol; ferner beim Erhitzen von Phenol mit  $ZnCl_2$  auf  $350^\circ$  oder besser mit  $AlCl_3$  (Ber. 14, 189). Er krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig, schmilzt bei  $28^\circ$  und siedet bei  $252^\circ$ . Ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Reagirt nicht mit Zinkstaub oder HJ-Säure.

Thiophenol  $C_6H_5.SH$ , Benzolsulphydrat, entsteht durch Einwirkung von  $P_2S_5$  auf Phenol oder Benzolsulfosäure-Natrium, oder von Zink und Schwefelsäure auf  $C_6H_5.SO_2Cl$  (S. 576). Es ist eine bewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit, die bei  $168^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,078 bei  $14^\circ$ . Löst sich leicht in Alkohol und Aether. Aehnlich den Mercaptanen reagirt es leicht mit Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung  $(C_6H_5.S)_2Hg$  krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung von Thiophenol wird durch Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gefällt.

Phenylsulfid  $(C_6H_5)_2S$ , Benzolsulfid, entsteht durch Destillation von Phenol mit  $P_2S_5$  (neben Thiophenol) und bei der trockenen Destillation von Benzolsulfosäure-Natrium. Eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $292^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,12. Durch Salpetersäure wird es zu Phenylsulfon (S. 576) oxydirt.

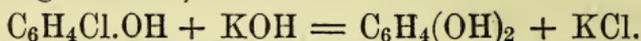
Phenyldisulfid  $(C_6H_5)_2S_2$  entsteht durch Oxydation von Thiophenol mit verdünnter Salpetersäure und durch Einwirkung von Jod auf die wässrige Lösung von Thiophenolkalium:



Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei  $60^\circ$  schmelzen. Durch Salpetersäure wird es zu Benzolsulfosäure oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt.

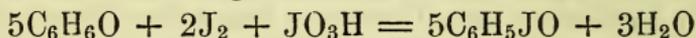
## Substitutionsproducte des Phenols.

Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Charakter des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol sehr leicht die Alkalicarbonate. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (vergl. S. 582):



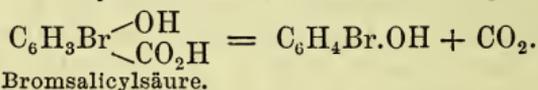
Es entstehen aber bei dieser Reaction häufig nicht die entsprechenden Isomere, sondern das mehr beständige Derivat; so bilden alle drei Brombenzole Resorcin.

Die Einwirkung von Chlor und Brom findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus Phenollösungen direct Tribromphenol. Die Jodproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:



oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd (vergl. S. 74). Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

Auf indirecte Weise erhält man substituirte Phenole: 1) aus den substituirten Anilinen, durch Ersetzung der Gruppe  $NH_2$  mittelst der Diazverbindungen durch Hydroxyl; 2) aus den Nitrophenolen durch Ersetzung der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Diazoderivate) durch Halogene; 3) durch Destillation der substituirten Oxysäuren mit Kalk oder Baryt:



Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogenatome umgekehrt durch Wasserstoff ersetzt.

**Chlorphenole**  $C_6H_4Cl.OH$ . Beim Einleiten von Chlor in Phenol, beim Erwärmen, entstehen Ortho- und Para-chlorphenol, welche man durch fractionirte Destillation trennt. In ganz reinem Zustande erhält man die 3 Chlorphenole aus den 3 Chloranilinen (aus den Chlornitrobenzolen). (1, 2)-Chlorphenol (auch aus flüchtigem Orthonitrophenol erhalten) siedet bei  $175-176^\circ$ , erstarrt bei  $-12^\circ$  und schmilzt bei  $+7^\circ$ . Giebt beim Schmelzen mit KOH Pyrocatechin. (1, 3)-Chlorphenol aus (1, 3)-Chloranilin, schmilzt bei  $28,5^\circ$  und siedet bei  $212^\circ$ . (1, 4)-Chlorphenol (para) bildet an der Luft sich röthende farblose Prismen, schmilzt bei  $37^\circ$  ( $41^\circ$ ) und siedet bei  $217^\circ$ . Giebt mit Kalihydrat ge-

schmolzen Hydrochinon. Alle drei Chlorphenole besitzen einen sehr scharfen, lange anhaftenden Geruch.

Dichlorphenol  $C_6H_3Cl_2.OH$ , aus Phenol (1, 2, 4—OH in 1) schmilzt bei  $43^\circ$  und siedet bei  $210^\circ$ ; giebt mit  $PCl_5$  (1, 2, 4)-Trichlorbenzol. Trichlorphenol  $C_6H_2Cl_3.OH$  (1, 3, 5, OH) (vgl. S. 529), durch Einwirkung von Chlor auf Phenol erhalten, schmilzt bei  $68^\circ$ , siedet bei  $244^\circ$  und reagirt sauer. Pentachlorphenol  $C_6Cl_5.OH$ , durch Chloriren von Phenol bei Gegenwart von  $SbCl_5$  erhalten, schmilzt bei  $187^\circ$ .

**Bromphenole**  $C_6H_4Br.OH$ . Beim Einleiten von Bromdampf in Phenol, oder beim Bromiren der Lösung von Phenol in Eisessig, entstehen hauptsächlich (1, 4)- und (1, 2)-Monobromphenol; unter gewissen Bedingungen scheint auch (1, 3) zu entstehen. In reinem Zustande sind sie aus den Bromanilinen erhalten worden.

(1, 2)-*Bromphenol*, aus (1, 2)-Bromanilin und (1, 2)-Nitrophenol, ist flüssig und siedet bei  $195^\circ$ . (1, 3)-*Bromphenol*, aus (1, 3)-Bromanilin, schmilzt bei  $32-33^\circ$  und siedet bei  $236^\circ$ . (1, 4)-*Bromphenol* entsteht in vorherrschender Menge beim Bromiren von Phenol und ist auch aus (1, 4)-Bromanilin und aus Bromsalicylsäure erhalten worden. Es bildet grosse Krystalle, schmilzt bei  $64^\circ$  ( $66,4^\circ$ ) und siedet bei  $238^\circ$ . Durch Einwirkung von  $PBr_5$  entsteht aus ihm (1, 4)-Dibrombenzol.

Dibromphenol  $C_6H_3Br_2.OH$  (1, 2, 4—OH in 1), aus Phenol, schmilzt bei  $40^\circ$ . Tribromphenol  $C_6H_2Br_3.OH$  (1, 3, 5, OH) wird durch Bromwasser direct aus wässriger Phenollösung gefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die bei  $92^\circ$  schmelzen. Durch  $PBr_5$  entsteht aus ihm bei  $98^\circ$  schmelzendes Tetrabrombenzol (S. 520). Durch Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Tetrabromphenol  $C_6HBr_4.OH$  schmilzt bei  $120^\circ$ , Pentabromphenol  $C_6Br_5.OH$  bei  $225^\circ$ .

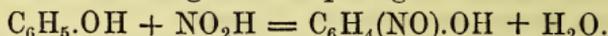
**Jodphenole**  $C_6H_4J.OH$ . Beim Jodiren von Phenol mit Jod und Jodsäure sollen alle drei Monojodphenole entstehen, von denen Ortho und Meta mit Wasserdampf überdestilliren, Para aber zurückbleibt (Ber. 6, 1251).

(1, 2)-*Jodphenol*, aus (1, 2)-Amidophenol (u. aus Jodsalicylsäure) schmilzt bei  $43^\circ$  und giebt mit KOH geschmolzen Pyrocatechin und Resorcin. (1, 4)-*Jodphenol*, aus Phenol, (1, 4)-Amidophenol und aus (1, 4)-Jodanilin, schmilzt bei  $89^\circ$  und giebt mit KOH geschmolzen bei  $160^\circ$  Hydrochinon, bei höherer Temperatur aber Resorcin.

#### Nitrosoproducte des Phenols.

Im Unterschied zu den Kohlenwasserstoffen (S. 528) geben die Phenole leicht Nitrosoderivate. Dieselben entstehen:

1) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole:



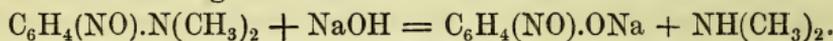
Zweckmässig löst man Phenol in verdünnter Alkalilauge auf, fügt die äquivalente Menge Kaliumnitrit hinzu, kühlt die Lösung mit Eis und übersättigt dann allmählich mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure (Ber. 8, 614).

2) Durch Einwirkung von Nitrososchwefelsäure  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O.NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

(in Schwefelsäure gelöst) auf die wässrige Lösung der Phenole (Ann. 188, 353).

Es ist bemerkenswerth, dass während die einwerthigen Phenole nur Mononitrosokörper bilden, in die zweiwerthigen Phenole (wie Resorcin, Orcin) direct zwei Nitrosogruppen eintreten. Der allgemeine Charakter der Nitrosophenole ist dem des Nitrosobenzophenols ganz ähnlich.

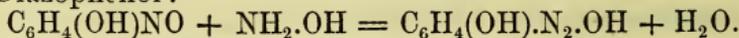
**Nitrosophenol**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}).\text{OH}$  (1, 4) entsteht, ausser nach den erwähnten Methoden, auch durch eine eigenthümliche Spaltung des Nitroso-dimethyl- oder diaethylanilins (S. 539) durch Natronlauge:



**Darstellung.** Man gewinnt das Nitrosophenol aus Phenol durch Einwirkung von  $\text{NO}_2\text{K}$  und Essigsäure (Ber. 7, 967) oder von Nitrososchwefelsäure (Ann. 188, 360). Zweckmässiger wird es aus Nitrosodimethylanilin dargestellt. Das reine (alkoholfreie)  $\text{ClH}$ -Salz des letzteren wird in kochende verdünnte Natronlauge eingetragen, das gebildete Dimethylamin abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (Ber. 7, 964 und 8, 622).

Das reine Nitrosophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verpufft bei  $110\text{--}120^\circ$ . Das Natriumsalz krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in rothen Nadeln. Die Salze der Schwermetalle fallen aus der Lösung amorphe dunkle Niederschläge.

Durch Salpetersäure, wie auch durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung, wird das Nitrosophenol zu Paranitrophenol oxydirt; durch Zinn und Salzsäure wird es zu Paraamidophenol reducirt. Durch Salzsäure wird es in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch Hydroxylamin entsteht Diazophenol:



In gleicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 567), welche auch beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen.

Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol mit Phenol wenig conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht; die Constitution der hierbei gebildeten Farbstoffe ist noch fraglich.

Aehnliche Nitrosoderivate geben auch andere Phenole, wie Naphtol, Resorcin und Orcin.

### Nitroproducte des Phenols.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie bei den Anilinen, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Alle Nitrophenole zersetzen kohlen saure Alkalien. Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$  reagirt sehr leicht mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (v. S. 583). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituiert werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen (1, 4)- und (1, 2)-Mononitrophenol.

Zur Darstellung fügt man zu der abgekühlten Lösung von 2 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,34) in 4 Th. Wasser allmählich 1 Th. Phenol. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, wobei das flüchtige (1, 2)-Nitrophenol übergeht, während das nichtflüchtige (1, 4) Nitrophenol zurückbleibt. Man entzieht es dem Rückstande durch Kochen mit Wasser.

(1, 4)- und (1, 2)-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf  $120^\circ$ , während (1, 3)-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (vergl. S. 525). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Natronlauge (S. 583). (1, 3)-Nitrophenol ist aus (1, 3)-Nitranilin (aus gew. Dinitrobenzol) durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten worden.

**Mononitrophenole**  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Das flüchtige *Orthonitrophenol* (1, 2) krystallisirt in grossen gelben Prismen, ist in Wasser wenig löslich, destillirt leicht mit Wasserdämpfen über. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmeckt süsslich, schmilzt bei  $45^\circ$

und siedet bei  $214^{\circ}$ . Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entsteht aus ihm (1, 2)-Chlornitrobenzol. Sein Natriumsalz ist wasserfrei und bildet dunkelrothe Prismen. Der Methylaether  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  schmilzt bei  $+9^{\circ}$  und siedet bei  $265^{\circ}$ ; wird durch Kalilauge nicht zersetzt.

(1, 3) *Nitrophenol*, aus (1, 3)-Nitranilin, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei  $96^{\circ}$  und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Sein Methylaether schmilzt bei  $38^{\circ}$  und siedet bei  $254^{\circ}$ .

(1, 4) *Nitrophenol* krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die an der Luft sich röthen. Es ist geruchlos und schmilzt bei  $114^{\circ}$ . Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entsteht aus ihm (1, 4) Chlornitrobenzol. Das Kaliumsalz krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in goldgelben Nadeln. Der Methylaether schmilzt bei  $48^{\circ}$  und siedet bei  $260^{\circ}$ ; durch Erhitzen mit Ammoniak bildet er (1, 4) Nitranilin. Das Nitrophenol kann einerseits in Chinon, andererseits in Anissäure übergeführt werden.

$\alpha$ -Dinitrophenol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{OH}$  (1, 2, 4—OH in 1) entsteht durch directes Nitriren von Phenol, wie auch von (1, 2) und (1, 4) Nitrophenol; ferner aus  $\alpha$ -Dinitrochlor- und Dinitrobrombenzol (S. 527) beim Kochen mit Alkalien und (neben  $\beta$ -Dinitrophenol) durch Oxydation von Metadinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium (v. S. 524). Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Tafeln und schmilzt bei  $114^{\circ}$ . Durch  $\text{PCl}_5$  geht es in Dinitrochlorbenzol über. Sein Methylaether schmilzt bei  $86^{\circ}$  und wird durch Kochen mit alkoh. Kali verseift. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird der Aether in  $\alpha$ -Dinitranilin übergeführt, aus welchem durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff (mittelst der Diazoverbindung) (1, 3)-Dinitrobenzol gebildet wird.

$\beta$ -Dinitrophenol (1, 2, 6—OH in 1) entsteht neben dem ersteren beim Nitriren von (1, 2)-Nitrophenol. Es krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $64^{\circ}$ . Durch Ersetzung der Gruppe OH durch Wasserstoff geht es ebenfalls in (1, 3)-Dinitrobenzol über.

Beide Dinitrophenole geben bei weiterem Nitriren Pikrinsäure. Durch Nitriren von (1, 3) Nitrophenol entstehen 3 isomere Dinitrophenole, welche bei  $104^{\circ}$ ,  $134^{\circ}$  und  $141^{\circ}$  schmelzen. Durch weiteres Nitriren geben sie Trinitroresorcin.

**Trinitrophenole**  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$ . **Pikrinsäure**, entsteht durch Nitrirung von Phenol, von (1, 2) und (1, 4)-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von symm. Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium. Seine Structur ist daher 1, 2, 4, 6 (OH in 1) (v. S. 526).

Die Pikrinsäure bildet sich ferner bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf verschiedenartige organische Substanzen, wie Indigo, Anilin, verschiedene Harze, Seide, Leder, Wolle.

Zur Darstellung fügt man Phenol (1 Th.) sehr allmählich zu etwas erwärmter conc. Salpetersäure; die Reaction verläuft sehr heftig unter Entwicklung brauner Dämpfe. Alsdann fügt man noch 3 Th. rauchende Salpetersäure hinzu und kocht einige Zeit, bis die Entwicklung der Dämpfe aufgehört. Die erhaltene harzartige Masse wird dann mit heissem Wasser ausgekocht. Zur Reinigung führt man die erhaltene Pikrinsäure in das Natriumsalz über und fügt zu der Lösung Natriumcarbonat hinzu, wodurch pikrinsaures Natrium in Krystallen ausgeschieden wird.

Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättern oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Ihre Lösungen färben Seide und Wolle schön gelb. Sie schmilzt bei  $122,5^{\circ}$  und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Das Kaliumsalz  $C_6H_2(NO_2)_3OK$  krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von  $15^{\circ}$  lösen. Das Natriumsalz löst sich in 10 Th. Wasser von  $15^{\circ}$  und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das Ammoniumsalz bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

Durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Pikrinsäure entsteht Trinitrochlorbenzol  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ , das beim Kochen mit Wasser wieder Pikrinsäure bildet.

Der Methylester der Pikrinsäure entsteht ebenfalls durch Nitriren von Anisol (S. 587) und krystallisirt in Tafeln, die bei  $65^{\circ}$  schmelzen und sublimiren. Durch alkoh. Kalilösung wird er verseift. Der Aethylester bildet farblose, an der Luft sich bräunende Nadeln und schmilzt bei  $78,5^{\circ}$ .

Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen. Die Benzolverbindung  $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_6H_6$  krystallisirt aus der heissen Lösung von Pikrinsäure in Benzol in gelben Nadeln, die bei  $85-90^{\circ}$  schmelzen. An trockener Luft oder durch heisses Wasser zersetzt sie sich in ihre Componenten.

Die durch energisches Nitriren von (1,3)-Nitrophe-

nol erhaltene sog. Isopikrinsäure stellt Trinitroresorcin  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$  (Styphninsäure) dar.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das Kaliumsalz der Isopurpursäure oder Picrocyaminsäure  $C_8H_5N_5O_6$ , welche im freien Zustande nicht beständig ist. Zur Darstellung des Salzes giesst man die heisse Lösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser allmählich zu einer auf  $60^\circ$  erwärmten Lösung von 2 Th. CNK in 4 Th. Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse aus, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus heissem Wasser krystallisirt.

Das Kaliumsalz  $C_8H_4N_5O_6K$  krystallisirt in braunen Blättchen mit grünem Goldglanz und stellt das als Ersatz für Orseille dienende *Granatbraun* dar. Löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit purpurrother Farbe. Explodirt bei  $215^\circ$ . Andere Salze der Isopurpursäure werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

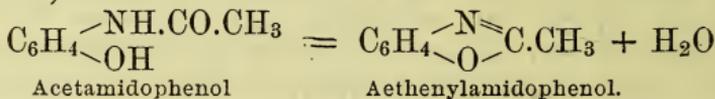
Aehnliche Derivate bilden mit CNK auch die Dinitrophenole.

Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrirung der Halogenproducte sind zahlreiche Chlornitrophenole erhalten worden.

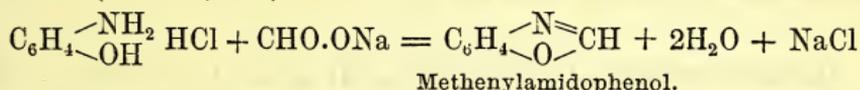
#### Amidoderivate des Phenols.

Die Amidophenole entstehen, ähnlich den Anilinen, durch Reduction der Nitrophenole. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine partielle, durch Zinn und Salzsäure aber eine volle Reduction der Nitrogruppen statt (v. S. 539). So entstehen aus Dinitrophenol  $C_6H_3(NO_2)_2.OH$  Nitroamidophenol  $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OH$  und Diamidophenol  $C_6H_3(NH_2)_2.OH$ .

Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe bedeutend abgeschwächt. Die Amidophenole bilden nicht mehr mit Alkalien Salze, sondern vereinigen sich direct mit Säuren. Aehnlich wie in den Anilinen wird in ihnen der Amidwasserstoff beim Erhitzen mit Säuren durch Säureradicale ersetzt. Die so entstehenden Derivate der Orthoreihe verlieren leicht Wasser und gehen (ähnlich den Orthodiamidverbindungen) in Anhydrobasen über (v. S. 556):



Die entsprechenden Methenylverbindungen werden leicht durch Destillation der HCl-Amidophenole mit Ameisensaurem Natrium erhalten (Ber. 14, 570):



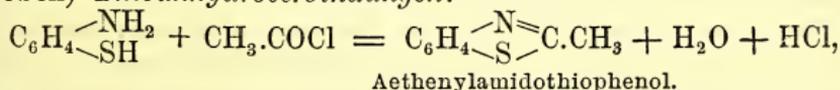
Methenylamidophenol.

Beim Erhitzen mit Salzsäure werden aus den Methenylverbindungen die Amidophenole regeneriert.

Ganz analoge Anhydroderivate geben auch die Amidothiophenole der Orthoreihe.

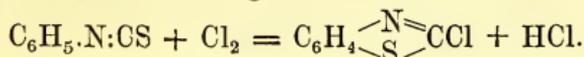
**Monoamidophenole**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2).\text{OH}$ . Der *Orthokörper*, aus Ortho-nitrophenol, wird aus seinem HCl-Salz durch kohlen-saure Alkalien in farblosen Blättchen gefällt, die sich leicht bräunen. Schmilzt bei  $170^\circ$  und ist in Wasser schwer löslich (in 50 Th.). Methenylamidophenol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$  (1, 2) (siehe oben) schmilzt bei  $30^\circ$  und siedet bei  $182^\circ$ . Die Aethenylverbindung  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$  ist flüssig und siedet bei  $200^\circ$ . *Metaamidophenol* (1, 3), aus Metanitrophenol, ist leicht zersetzlich und giebt mit  $\text{NO}_2\text{H}$  Resorcin (1, 3). *Paraamidophenol* (1, 4) entsteht aus Paranitrophenol und durch Destillation von Amidosalicylsäure, löst sich in 90 Th. Wasser von  $4^\circ$ , sublimirt in glänzenden Blättchen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei  $184^\circ$ . Mit  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure oxydirt bildet es Chinon.

**Amidothiophenol**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SH}$  (1, 2) entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{SO}_2\text{Cl}$  durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, ferner aus Acetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3$  durch Erhitzen mit Schwefel und Schmelzen mit Aetzkali (Ber. 13, 1226). Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $26^\circ$  und siedet bei  $234^\circ$ . Beim Erhitzen mit Chloriden oder Anhydriden der Säuren entstehen aus ihm, ähnlich wie aus den Orthoamidophenolen (s. oben) *Thioanhydroverbindungen*:



Aethenylamidothiophenol.

welche beim Schmelzen mit Alkalien wieder in die Componenten gespalten werden. Die Methenylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \text{CH}$  (isomer mit Phenylsenföl  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{CS}$  und mit Rhodanphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{S}:\text{CN}$ ) entsteht beim Erhitzen von Amidothiophenol mit Ameisensäure und bildet ein pyridinähnlich riechendes Oel, das bei  $230^\circ$  siedet. Sie entsteht ferner durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf ihr Chlorid (Chlorphenylsenföl), welches aus Phenylsenföl durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  auf  $160^\circ$  gebildet wird:

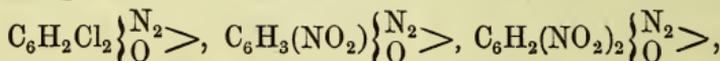


Das Chlormethenyl-amidothiophenol  $C_7H_4NSCl$  schmilzt bei  $24^\circ$  und siedet bei  $248^\circ$ . Das Chloratom ist in ihm leicht zu doppelten Umsetzungen befähigt (Ber. 13, 8).

**Amidodinitrophenol**  $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2.OH$ , Pikraminsäure, entsteht durch Reduction von Pikrinsäure-ammoniak in alkoholischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff. Es bildet rothe Nadeln, die bei  $165^\circ$  schmelzen. Mit den Basen giebt es rothgefärbte krystallinische Salze.

**Triamidophenol**  $C_6H_2(NH_2)_3.OH$  entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor, oder von Zinn und Salzsäure. In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz  $C_6H_3O(NH_2)_3.3HJ$  krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen, selbst Brunnenwasser, schön blau. Fügt man zu der wässerigen Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von HCl-Amido-diimidophenol  $C_6H_2(OH)(NH_2)\left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle$  aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen.

Die Diazoverbindungen der Phenole sind nur wenig untersucht. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenole entstehen Salze der Diazophenole. Aus substituirtten Amidophenolen sind freie Diazoderivate erhalten worden, wie



in welchen die zweite Affinität der Diazogruppe an Sauerstoff gebunden zu sein scheint (vergl. S. 559).

Die Azoverbindungen der Phenole entstehen: durch Reduction der Nitrophenole mit alkoholischer Kalilösung (S. 567); durch Schmelzen der Nitrophenole (und von Nitrosophenol) mit Aetzkali (Ber. 11, 389); ferner durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenol. Sie sind den Azoderivaten der Benzole ganz ähnlich.

### Sulfosäuren des Phenols.

Beim Lösen des Phenols in conc. Schwefelsäure entstehen **Ortho-** und **Para-Phenolsulfosäure**; erstere entsteht vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen sehr leicht in die Parasäure über.

Zur Gewinnung der Säuren verdünnt man die Lösung von Phenol in Schwefelsäure (gleiche Theile) mit Wasser und sättigt mit Calciumcarbonat. Die vom Calciumsulfat abfiltrirte Lösung der Calciumsalze wird mittelst Kaliumcarbonat in die Lösung der Kaliumsalze übergeführt. Beim Krystallisiren scheidet sich zuerst das Kaliumsalz der Paraphenolsulfosäure  $C_6H_4(OH).SO_3K$  in hexagonalen Tafeln aus; später krystallisirt das Salz der Orthosäure  $C_6H_4(OH).SO_3K + 2H_2O$  in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (Ann. 205, 64).

Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Kocht man die wässerige Lösung der Orthosäure, so geht sie in die Parasäure über. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  entsteht aus ihr (1, 4)-Chlorphenol und (1, 4)-Dichlorbenzol. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei  $310^\circ$  giebt die Orthosäure Brenzcatechin — gehört also zur Orthoreihe; die Parasäure reagirt noch nicht bei  $320^\circ$  und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole

Meta-phenolsulfosäure (1, 3) entsteht beim Erhitzen von Meta-benzoldisulfosäure (S. 579) mit wässerigem Kalihydrat auf  $170-180^\circ$  (Ber. 9, 969). Ihr Kaliumsalz  $C_6H_4(OH).SO_3K + H_2O$  verwittert an der Luft; die freie Säure bildet feine Nadeln und enthält 2 Mol.  $H_2O$ . Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei  $250^\circ$  Resorcin (1, 3). Erhitzt man Para-benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenoldisulfosäure  $C_6H_3(OH).(SO_3H)_2$  entsteht bei der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf Phenol, wie auch auf (1, 2) und (1, 4)-Phenolsulfosäure, hat also die Structur (1, 2, 4-OH in 1). Ferner entsteht sie durch Einwirkung von  $SO_4H_2$  auf schwefelsaures Diazobenzol. Die Lösung der Säure und ihrer Salze wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenoltrisulfosäure  $C_6H_2(OH).(SO_3H)_3$  (1, 3, 5, OH) entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und  $P_2O_5$  auf Phenol. Sie krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  in dicken Prismen.

### Homologe Phenole.

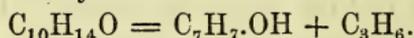
Kresole  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OH} \end{matrix}$ , Oxytoluole.

Das im Steinkohlentheer enthaltene Kresol scheint alle drei Isomere zu enthalten, welche indessen nicht ge-

trennt werden konnten. In reinem Zustande erhält man die isomeren Kresole aus den Amidotoluolen (Toluidinen) durch Ersetzung der Gruppe  $\text{NH}_2$  durch  $\text{OH}$ , und aus den Toluolsulfosäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden die Kresole in Toluol übergeführt. Durch Einwirkung von  $\text{Na}$  und  $\text{CO}_2$  entstehen die entsprechenden Kresotinsäuren.

*Orthokresol* (1, 2), aus Orthotoluidin und aus Orthotoluolsulfosäure, schmilzt bei  $31^\circ$  und siedet bei  $188^\circ$ . Es entsteht auch aus Carvacrol (S. 601) beim Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$  bildet es Salicylsäure (1, 2). Durch  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird es blau gefärbt. Ueber Nitroderivate desselben s. Ber. 14, 568 u. 987.

*Metakresol* (1, 3) entsteht aus Thymol (S. 601) beim Erwärmen mit Phosphorsäure-anhydrid:



Es entsteht zunächst ein Phosphorsäure-kresolester, welcher durch Kalilauge verseift wird. Das Metakresol bildet eine dicke Flüssigkeit, die bis  $-80^\circ$  nicht erstarrt; siedet bei  $201^\circ$ . Seine Benzoylverbindung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  schmilzt bei  $38^\circ$  und siedet bei  $300^\circ$ . Der Methylaether ist ein bei  $176^\circ$  siedendes Oel; mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet er Methylmetaoxybenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet Metakresol Metoxybenzoësäure.

*Parakresol* (1, 4), aus festem Paratoluidin und aus Paratoluolsulfosäure, bildet farblose Prismen, die bei  $36^\circ$  schmelzen und bei  $198^\circ$  sieden. Es riecht phenolartig und ist in Wasser schwer löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es Paraoxybenzoësäure. Die Benzoylverbindung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei  $70^\circ$ . Der Aethylaether  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei  $188^\circ$  siedet. Der Methylaether siedet bei  $174^\circ$ ; mit Chromsäure oxydirt bildet er Anissäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Beim Nitriren des Parakresols entstehen verschiedene Nitrokresole. Dinitrokresol  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\cdot\text{OH}$  wird auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paratoluidin erhalten und stellt als K- oder  $\text{NH}_4$ -Salz das käufliche Victoriaorange oder Goldgelb dar. Es bildet gelbe, bei  $84^\circ$  schmelzende Krystalle, und ist in Wasser schwerer löslich als Pikrinsäure. Ein Gemenge der Kaliumsalze von Dinitropara- und -orthokresol stellt das käufliche Saffransurrogat dar.

Thiokresole  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{SH} \end{matrix}$ , Toluolsulphydrate, entstehen aus den 3 Toluolsulfosäuren durch Reduction ihrer Chloride mittelst

Zink und Salzsäure (vergl. S. 576). (1, 2)-Thiokresol schmilzt bei  $15^{\circ}$  und siedet bei  $188^{\circ}$ . (1, 3)-Thiokresol ist flüssig und erstarrt nicht bei  $-10^{\circ}$ . (1, 4)-Thiokresol krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei  $43^{\circ}$  und siedet bei  $188^{\circ}$ .

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittelst Chromsäurelösung oxydirt werden können; die *OH-Gruppe verhindert die Oxydirbarkeit der Methylgruppe*. Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch die Acetylgruppe ersetzt ist, so findet Oxydation und Bildung von Oxysäuren statt. Aehnlich wird auch bei den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Methylgruppen durch die Stellung der Sulfogruppe beeinflusst. Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. Ber. 14, 687.

### Phenole $C_8H_9.OH$ .

Durch Schmelzen von isomeren Xylolsulfosäuren mit Kalihydrat sind 4 Xylenole (Oxyxylole) erhalten worden, welche durch weiteres Schmelzen zu Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren oxydirt werden. Das sog. Phlorol aus Buchholztheer, gegen  $220^{\circ}$  siedend, stellt ebenfalls ein Xylenol dar; durch Oxydation seines Methyläthers (gegen  $200^{\circ}$  siedend) entsteht aus ihm Oxyphthalsäure.

Aethylphenol  $C_6H_4(C_2H_5).OH$ , aus  $\alpha$ -Aethylbenzolsulfosäure, schmilzt bei  $47^{\circ}$  und siedet bei  $211^{\circ}$ . Mit  $P_2O_5$  erwärmt wird es in Aethylen und Phenolphosphorsäure gespalten. Ein isomeres Aethylphenol, Phlorol genannt, wird durch Destillation von phloretinsäurem Baryum erhalten; es ist flüssig und siedet bei  $220^{\circ}$ .

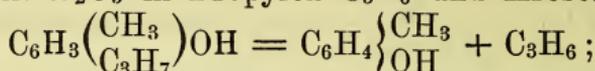
### Phenole $C_9H_{11}.OH$ .

Mesitylol  $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ , aus Amidomesitylen und aus Mesitylensulfosäure, ist krystallinisch, schmilzt bei  $68-69^{\circ}$  und siedet bei  $220^{\circ}$ . Das isomere Pseudocumenol  $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ , aus Pseudocumolsulfosäure, bildet feine Nadeln, schmilzt bei  $69^{\circ}$  und siedet bei  $240^{\circ}$ . Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Oxyxylylsäure.

### Phenole $C_{10}H_{13}.OH$ .

Von dieser Formel sind zwei Methyl-propylphenole bekannt  $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{smallmatrix}\right)OH$ ; in beiden finden sich die Methyl- und die Propylgruppe in der Parastellung (1, 4). Im Thymol steht die OH-Gruppe zur Methylgruppe in der Metastellung; im

Carvacrol dagegen in Orthostellung. Beide zerfallen beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  in Propylen  $C_3H_6$  und Kresole:



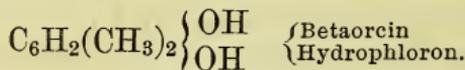
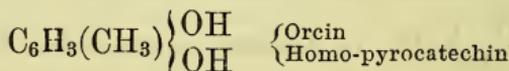
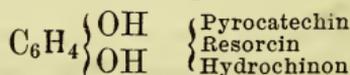
hierbei giebt Thymol Metakresol, Carvacrol aber Orthokresol.

Das Thymol findet sich, zugleich mit Cymol  $C_{10}H_{14}$  und Thymenthen  $C_{10}H_{16}$ , im Thymianöl (von *Thymus serpyllum*), im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung des Thymols löst man die Oele in Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd  $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7).CHO$  erhalten worden durch Einwirkung von  $PCl_5$  und Reduction etc. des so entstandenen Dichlorides (Ber. 15, 166). Es krystallisirt in grossen farblosen Tafeln, schmilzt bei  $44^\circ$  ( $50^\circ$ ) und siedet gegen  $230^\circ$ . Mit salpetriger Säure bildet es leicht eine Nitrosoverbindung, die bei  $161^\circ$  schmilzt.

Das sog. Carvacrol, Oxycymol, entsteht aus der Cymolsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Erhitzen von Campher mit Jod ( $\frac{1}{5}$  Th.). Ferner entsteht es aus dem im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und verschiedenen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvol  $C_{10}H_{14}O$  beim Erwärmen mit Phosphorsäure. Es bildet ein dickes Oel, das bei  $-20^\circ$  erstarrt; es schmilzt bei  $0^\circ$  und siedet bei  $236^\circ$ . Beim Destilliren mit  $P_2S_5$  bildet es Cymol und Thiocymol  $C_{10}H_{13}.SH$ , das bei  $235^\circ$  siedet.

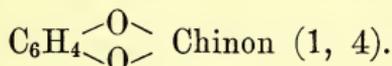
Isobutylphenol  $C_6H_4(C_4H_9).OH$  und Amylphenol  $C_6H_4(C_5H_{11}).OH$  entstehen leicht beim Erhitzen von Phenol mit Isobutyl- und Amylalkohol bei Gegenwart von  $ZnCl_2$  (v. S. 583). Ersteres ist auch aus Isobutylanilin  $C_6H_4(C_4H_9).NH_2$  erhalten worden, schmilzt bei  $98^\circ$  und siedet bei  $237^\circ$ ; letzteres schmilzt bei  $92^\circ$  und siedet bei  $249^\circ$ .

### Zweiwerthige Phenole.



Die zweiwerthigen Phenole entstehen, analog den einwerthigen Phenolen, beim Schmelzen der Monohalogenphenole  $C_6H_4X.OH$ , der Halogenbenzölsulfosäuren und der Phenolsulfosäuren mit Kalihydrat (v. S. 582). Es ist hierbei aber zu bemerken, dass häufig nicht die entsprechenden Dioxybenzole entstehen, sondern (namentlich bei höherer Temperatur) das mehr beständige Resorcin (1, 3). Ferner entstehen sie aus den Amidophenolen mittelst der Diazoverbindung, und durch trockene Destillation der aromatischen Dioxysäuren mit Kalk oder Baryt.

Von den drei isomeren Dioxybenzolen  $C_6H_4(OH)_2$  vermag nur das zur Parareihe gehörende Hydrochinon durch Oxydation Chinon  $C_6H_4O_2$  zu bilden, in welchem eine gegenseitige Bindung der zwei Sauerstoffatome angenommen wird:

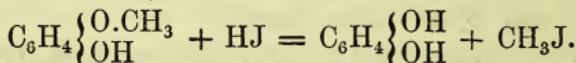


Auch höhere homologe Benzole (wie Toluol, Xylol, Thymol) vermögen durch Oxydation Chinone, in denen 2H des Benzolrestes durch 2O ersetzt sind, zu bilden und scheint es, dass alle Benzolchinone die Sauerstoffatome in der Parastellung (1, 4) enthalten. Diese Chinone sind gelb bis roth gefärbt, mit Wasserdampf leicht flüchtig, besitzen den eigenthümlichen Chinongeruch und werden durch Reduktionsmittel (schweflige Säure, conc. HJ-Säure) leicht unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in die entsprechenden farblosen Dioxyverbindungen (Hydrochinone) übergeführt:  $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$ . Sie wirken daher häufig oxydirend und können den Hyperoxyden verglichen werden. Die gegenseitige Bindung der in der Parastellung befindlichen Sauerstoffatome erinnert an die Fähigkeit der  $\gamma$ -Oxysäuren Anhydride zu bilden (v. S. 337).

Als Chinone bezeichnete man ferner alle, namentlich aus condensirten Benzolen (Naphtalin, Chrysen, Anthracen) durch Oxydation (Chromsäure) in analoger Weise wie das gew. Chinon entstehenden Verbindungen (Vertretung von 2 H durch 2 O). Manche derselben unterscheiden sich aber vielfach in ihren Eigenschaften von den wahren Chinonen und sind als Diketone aufzufassen. Die wahren Chinone bezeichnet man daher zur Unterscheidung auch als Parachinone (Ann. 211, 70).

**Pyrocatechin**  $C_6H_4(OH)_2$  (1, 2), Oxyphensäure, ist zuerst durch Destillation von Catechin (dem Saft von *Mimosa catechu*) erhalten worden. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Protocatechusäure  $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ , von Catechusäure und Moringagerbsäure; ferner aus (1, 2)-Chlor- und -Jodphenol, oder aus (1, 2)-Phenolsulfosäure und aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Am besten gewinnt man es aus Guajacol (aus Buchholztheer bei 195—205° siedend) beim Erhitzen mit HJ-Säure auf 200°:



Oder man schmilzt Orthophenolsulfosäure mit Aetzkali (8 Th.) bei 330—360° (Jour. pract. Chem. 20, 308).

Das Pyrocatechin krystallisirt aus seinen Lösungen in kurzen rhombischen Prismen und sublimirt in glänzenden Blättchen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 104° und siedet bei 245°. Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann braun und schwarz. Aus der wässerigen Lösung wird durch essigsäures Blei ein weisser Niederschlag  $C_6H_4O_2Pb$  gefällt; die conc. wässerige Lösung wird durch Kalkwasser grün gefärbt. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelgrün; nach Zusatz von wenig Ammoniak, Natriumcarbonat oder Weinsäure wird die Färbung violett. In gleicher Weise werden *alle Orthodioxyverbindungen*, auch wenn 1 H-Atom durch Alkyl vertreten ist, durch  $FeCl_3$  grün gefärbt. Das Pyrocatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen.

Durch Acetylchlorid entsteht die Acetylverbindung  $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$ , welche in Nadeln krystallisirt.

Der Monomethyläther  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH_3 \\ OH \end{array} \right.$ , Guajacol, findet sich im Holztheer und entsteht durch Erhitzen von Pyrocatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsäurem Kalium auf 180°. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 200° siedet; sp. Gew. 1,117. Löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Mit den Alkali- und Erdalkalimetallen bildet er krystallinische Salze. Die alkalischen Lösungen reduciren Gold-, Silber- und Kupfersalze. Durch Erhitzen mit HJ-Säure oder Schmelzen mit Kali zerfällt das Guajacol in Pyrocatechin und  $CH_3J$  (resp.  $CH_3.OH$ ).

Der Dimethylaether  $C_6H_4(O.CH_3)_2$  wird durch Erhitzen des Kaliumsalzes des Monomethylaethers mit  $CH_3J$  und durch Destillation von Dimethylprotocatechusäure mit Kalk erhalten; eine bei  $205^\circ$  siedende Flüssigkeit. Er ist identisch mit dem aus Veratrinsäure erhaltenen sog. Veratrol.

Der Kohlensäureester  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} > CO$  entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Brenzcatechin und schmilzt bei  $118^\circ$ . Aehnlich reagirt Pyrogallin (Ber. 13, 697).

**Resorcin**  $C_6H_4(OH)_2$  (1, 3) entsteht aus verschiedenen Harzen (wie *galbanum* und *Asa foetida*) und aus Umbelliferon beim Schmelzen mit KOH. Es bildet sich beim Schmelzen mit KOH von (1, 3)-Chlor- und Jodphenol und von Metaphenolsulfosäure und Metabenzoldisulfosäure; ferner aus verschiedenen auch nicht zur Metareihe gehörenden Benzolbderivaten — so aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus den beiden Benzoldisulfosäuren (vergl. S. 602).

Man gewann es früher durch Destillation von Brasilienholzextract; gegenwärtig wird es technisch aus der rohen Benzoldisulfosäure dargestellt (Jour. pract. Chem. 20, 319) und dient zur Synthese verschiedener Farbstoffe. Man reinigt es durch Sublimiren und Krystallisiren aus Benzol.

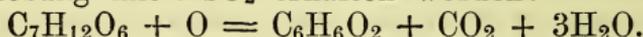
Das Resorcin krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, schmilzt in ganz reinem Zustande bei  $118^\circ$  (sonst bei  $102-110^\circ$ ) und siedet bei  $276^\circ$ . In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Essigsäures Blei giebt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag (Unterschied von Pyrocatechin). Salpetersäures Silber wird nur beim Kochen reducirt; bei Gegenwart von Ammoniak auch in der Kälte. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung *dunkelviolet*. Bromwasser fällt aus der Lösung Tribromresorcin  $C_6HBr_3(OH)_2$ , das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid entsteht Fluorescein. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe (v. S. 569).

Die Diacetylverbindung  $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$  ist flüssig. Der Diaethylaether  $C_6H_4(O.C_2H_5)_2$ , durch Erhitzen von Resorcin mit Aethyljodid und Kalilauge erhalten, siedet bei  $235^\circ$ . Der Monomethylaether siedet bei  $243^\circ$ , der Dimethylaether bei  $214^\circ$ .

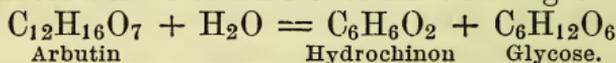
Durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze wie (*Galbanum*, Ammoniakgummi), ferner durch Nitriren von Metanitrophenol entsteht Trinitroresorcin

$C_6H(NO_2)_3(OH)_2$  (Styphninsäure, Oxypikrinsäure), das in gelblichen hexagonalen Prismen oder Tafeln krystallisirt. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es bei  $175^\circ$  und sublimirt; rasch erhitzt explodirt es. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht Anfangs eine grüne Färbung, welche dann verschwindet (Pikrinsäure wird blutroth gefärbt). Das Trinitroresorcin ist eine starke zweibasische Säure, welche gut krystallisirende, saure und neutrale Salze bildet. Ihr Diaethylester ist fest und schmilzt bei  $120^\circ$ .

Hydrochinon  $C_6H_4(OH)_2$  (1, 4) ist zuerst durch trockene Destillation von Chinasäure und durch Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit  $PbO_2$  erhalten worden:



Es entsteht ferner aus dem Glycosid Arbutin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Einwirkung von Emulsin:



Synthetisch entsteht es aus (1, 4)-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei  $180^\circ$ ; ferner aus Oxysalicylsäure und aus Paraamidophenol. Am leichtesten wird es durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure gebildet:  $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2$ .

Zur Darstellung leitet man durch die wässerige Chinonlösung schweflige Säure; die Lösung wird anfangs braun (Bildung von Chinhydron), später wieder farblos. Alsdann wird die Lösung eingedampft und mit Aether das Hydrochinon extrahirt. Vortheilhafter gewinnt man Hydrochinon aus Anilin durch Oxydation der schwefelsauren Lösung (1 Th. Anilin, 8 Th.  $SO_4H_2$ , 30 Th. Wasser) mit gepulvertem  $Cr_2O_7K_2$  ( $2\frac{1}{2}$  Th.) (Ber. **11**, 1103). Man reinigt es durch Krystallisation aus Benzin oder aus Wasser mit Thierkohle und etwas  $SO_2$ .

Das Hydrochinon krystallisirt in monosymmetrischen Blättchen und hexagonalen Prismen, schmilzt bei  $169^\circ$  und sublimirt in glänzenden Blättchen; rasch erhitzt zersetzt es sich. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit  $H_2S$  und  $SO_2$  bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässerige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Lösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid) wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt; als Zwischenproduct entsteht Chinhydron.

Methylhydrochinon  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O.CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$  entsteht neben Hydrochinon beim Zersetzen von Arbutin mit Säuren oder Emulsin; ferner aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Aetzkali und Methyljodid oder methylschwefelsaurem Kali (Ber. **14**, 1989). Krystallisiert aus heissem Wasser in hexagonalen Tafeln, schmilzt bei  $53^\circ$  und siedet bei  $243^\circ$ . Der Dimethylaether  $C_6H_4(O.CH_3)_2$  schmilzt bei  $56^\circ$  und siedet bei  $205^\circ$ . Der Diaethylaether schmilzt bei  $66^\circ$  und siedet bei  $247^\circ$ .

Substituirte Hydrochinone entstehen aus substituirten Chinonen und Arbutinen oder durch directe Substitution von Hydrochinon; ferner durch Addition von HCl und HBr zu Chinonen:  $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$  (Ann. **209**, 105 u. **210**, 133). Dinitrohydrochinon  $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$ , aus Dinitroarbutin, bildet goldgelbe Blättchen und schmilzt bei  $135^\circ$ ; seine wässerige Lösung wird durch Alkalien dunkelblau gefärbt.

Erwärmt man Chloranil (Tetrachlorchinon) mit verdünnter Lösung von primärem Natriumsulfit, so entsteht zuerst Tetrachlorhydrochinon, in welchem dann 2 Atome Chlor durch Sulfogruppen ersetzt werden. Die so entstehende Dichlorhydrochinon-disulfosäure  $C_6Cl_2 \begin{matrix} \{ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{matrix}$  wird in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Ihre alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft zu Euthiochronsäure-kalium  $C_6(OH)_2 \begin{matrix} \{ O_2 \\ (SO_3K)_2 \end{matrix}$ , einem chinonartigen Körper.

**Chinon**  $C_6H_4O_2$  (vgl. S. 602) ist zuerst durch Destillation von Chinasäure (1 Th.) mit Manganhyperoxyd (4 Th.) und Schwefelsäure (1 Th. mit  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser verdünnt) erhalten worden. Es entsteht aus vielen Benzolverbindungen, namentlich den zur Parareihe gehörenden Biderivaten (wie Phendiamin, Amidophenol, Phenolsulfosäure, Sulfanilsäure) durch Oxydation mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure oder mit verdünnter Chromsäurelösung. Auch das Benzidin  $C_{12}H_8(NH_2)_2$  giebt in reichlicher Menge Chinon. Hydrochinon wird schon durch Kochen mit Eisenchloridlösung zu Chinon oxydirt. Am besten gewinnt man das Chinon aus Anilin durch Oxydation mit  $Cr_2O_7K_2$  und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether.

Die Darstellung des Chinons geschieht in derselben Weise wie die des Hydrochinons, indem man  $3\frac{1}{2}$  Th. Kaliumbichromat anwendet (Ber. **11**, 1104).

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen, schmilzt bei  $116^{\circ}$  und sublimirt schon bei mittlerer Temperatur in glänzenden Nadeln. Die Dampfdichte bestätigt die Formel  $C_6H_4O_2$ . Es besitzt einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch. Destillirt leicht mit Wasserdämpfen über und ist in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Im Sonnenlicht wird es gebräunt. Durch Reductionsmittel ( $SO_2$ , Zink und Salzsäure) geht es zuerst in Chinhydron, dann in Hydrochinon über. Durch  $PCl_5$  entsteht aus ihm (1, 4)-Dichlorbenzol.

Chlorirte und bromirte Chinone werden durch Substitution von Chinon oder durch Oxydation von substituirten Hydrochinonen (S. 606) mit Salpetersäure erhalten.

Trichlorchinon  $C_6HCl_3(O_2)$  entsteht neben Tetrachlorchinon und bildet grosse gelbe Blätter, die bei  $166^{\circ}$  schmelzen. Beim Erhitzen mit rauchender  $HCl$ -Säure bildet es Tetrachlorhydrochinon  $C_6Cl_4(OH)_2$ , das durch rauchende Salpetersäure zu Tetrachlorchinon oxydirt wird.

Tetrachlorchinon  $C_6Cl_4(O_2)$ , Chloranil, entsteht neben Trichlorchinon aus vielen Benzolverbindungen (wie Anilin, Phenol, Isatin) bei der Einwirkung von Chlor oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Theoretisch interessant ist seine Bildung aus symmetr. Tetrachlorbenzol (S. 519) beim Kochen mit Salpetersäure.

Zur Darstellung bringt man ein Gemenge von Phenol (1 Th.) mit  $ClO_3K$  (4 Th.) allmählich in concentr. Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, und erwärmt gelinde. Es scheiden sich zuerst rothe Krystalle aus, die durch weitem Zusatz von  $ClO_3K$  gelb werden. Die Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon. Zu ihrer Trennung führt man sie mittelst  $SO_2$  in die Hydrochinone über (Tetrachlorhydrochinon ist in Wasser unlöslich) und oxydirt dann die Hydrochinone mit Salpetersäure (Ber. **10**, 1792 u. Ann. **210**, 174).

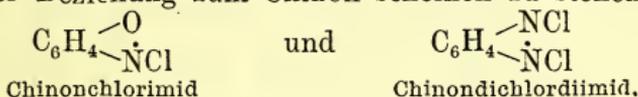
Das Chloranil bildet goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen, die sich in heissem Alkohol und Aether lösen. Sublimirt gegen  $150^{\circ}$  in gelben Blättchen. Durch  $PCl_5$  geht es in  $C_6Cl_6$  über. Es wirkt oxydirend und dient zur Darstellung von Farbstoffen. In verdünnter Kalilauge löst sich das Chloranil mit purpurrother Farbe zu chloranilsaurem Kalium  $C_6Cl_2(O_2)(OK)_2 + H_2O$ , das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Säuren scheiden aus dem Kaliumsalz die freie Chloranilsäure  $C_6Cl_2(O_2)(OH)_2 + H_2O$  aus, welche röthliche, glänzende Schuppen bildet. Durch wässriges Ammoniak entstehen aus dem Chloranil Chloranilamid  $C_6Cl_2(O_2)(NH_2)_2$  und Chloranilaminsäure  $C_6Cl_2(NH_2)(O_2).OH$ .

Aehnliche Amidderivate bilden alle Chinone bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen, indem 1 oder 2 H-Atome des Benzolrestes durch Amidgruppen ersetzt werden (Ann. 210, 164). Mit secundären und tertiären Anilinen bilden dagegen die Chinone und namentlich das Chloranil verschiedene Farbstoffe (Ber. 12, 1610).

Die Bromderivate des Chinons sind den Chloriden ganz analog. Tetrabromchinon  $C_6Br_4O_2$ , Bromanil, wird am besten durch Erhitzen von Phenol (6 Th.) mit Brom (10 Th.), Jod (3 Th.) und Wasser auf  $100^\circ$  erhalten. Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen, die in  $CS_2$  schwer löslich sind.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrochinon (in aetherischer Lösung) entsteht die der Chloranilsäure analoge Nitranilsäure  $C_6(NO_2)_2O_2(OH)_2$ .

In naher Beziehung zum Chinon scheinen zu stehen:



ersteres aus Paraamidophenol, letzteres aus Paradiamidobenzol durch Einwirkung von Chlorkalk entstehend. Beide zeigen ein dem Chinon sehr ähnliches Verhalten (Ber. 13, 1903).

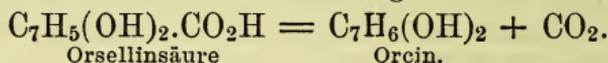
**Chinhydron**  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4(OH).O_2.C_6H_4.OH$  ist das Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon oder der Oxydation von Hydrochinon. Es bildet sich auch beim Mischen der wässerigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon. Es krystallisirt in flachen Prismen, die einen schönen goldgrünen Metallglanz zeigen und sublimirt in grünen Blättchen. Es löst sich in heissem Wasser mit brauner, in Alkohol und Aether mit grüner Farbe. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Chinon, das überdestillirt, und in Hydrochinon. Durch Oxydation geht es in Chinon, durch Reduction in Hydrochinon über (v. Ber. 12, 1500).

Bei gemässiger Oxydation von Phenol mit Chromsäure oder beim Mischen wässriger Lösungen von Chinon und Phenol entsteht Phenochinon  $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup O.O.C_6H_5 \\ \diagdown O.O.C_6H_5 \end{array}$ . In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei  $71^\circ$  schmelzen und sich leicht verflüchtigen. Durch Kalilauge wird es blau, durch Baryt und Ammoniak grün gefärbt. Aehnlich reagiren mit Chinonen alle Phenole.

**Phenole**  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ , Dioxytoluole.

1) **Orcin**  $C_7H_6(OH)_2$  (1, 3, 5) findet sich in vielen Flechten (der Gattung *Rocella* und *Leconora*) theils in freiem Zu-

stande, theils als Orsellinsäure (Evernsäure, Erythrinsäure), und wird durch trockene Destillation dieser Säuren oder durch Kochen derselben mit Kalk gewonnen:



Man gewinnt es aus Aloëextract oder aus Chlortoluolsulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat. Es krystallisirt mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt bei  $58^\circ$ , verliert das Krystallwasser und schmilzt dann bei  $86^\circ$ ; siedet bei  $290^\circ$ . Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe und enthält daher die 2 OH-Gruppen in der Metastellung (v. S. 569).

Die Hydroxylgruppen des Orcins können durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. Der Diaethylaether siedet bei  $240\text{--}250^\circ$ . Der Monomethylaether  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH})\text{O.CH}_3$  ist identisch mit dem durch Destillation von Evernsäure und einigen andern Flechtensäuren erhaltenen sog. Betaorcin. In heissem Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei  $109^\circ$  schmelzen und durch Ammoniak an der Luft roth gefärbt werden. Der Dimethylaether  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{O.CH}_3)_2$  ist flüssig, siedet bei  $244^\circ$  und giebt mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung oxydirt den Dimethylaether der symm. Dioxycbenzoësäure.

Mit trockenem Ammoniak bildet das Orcin die krystallinische Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2.\text{NH}_3$ . Lässt man die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so geht das Orcin in Orcein  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$  über, welches sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden bildet das Orcein rothe Lackfarben. Das Orcein bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs* (auch Persio, Cudbear, franz. Purpur genannt), welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird aus denselben Flechten (Roccella und Leconora) durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des

entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen Lackmus.

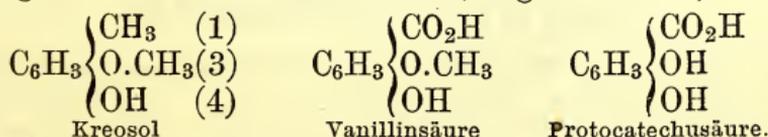
2) Isoorecin  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$  (1, 2, 4- $CH_3$  in 1) entsteht aus  $\alpha$ -Toluoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat. In Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei  $95^\circ$  schmelzen und bei  $270^\circ$  sieden; wird durch Eisenchlorid *violett* gefärbt.

3) Homopyrocatechin  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$  (1, 3, 4 -  $CH_3$  in 1) entsteht aus seinem Methylaether, dem Kreosol, durch Erhitzen mit HJ-Säure und durch Destillation von Homoprotocatechusäure. Es bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup, verhält sich aber sonst ganz ähnlich dem Pyrocatechin; es reducirt die Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte und wird durch Eisenchlorid *grün* gefärbt.

Sein Monomethylaether stellt das sogenannte Kreosol  $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix} \text{O.CH}_3(3) \\ \text{OH} \quad (4) \end{matrix}$  dar, das durch Destillation von Guajacharz erhalten wird und sich im Buchholztheer findet.

Die gegen  $220^\circ$  siedende Fraction des Buchholztheeres (Kreosot, S. 583) besteht hauptsächlich aus Kreosol und Phlorol. Fügt man zu der aetherischen Lösung alkoholische Kalilösung so scheidet sich Kreosolkalium aus, während Phlorolkalium in Lösung bleibt (Ber. 10, 57, 14, 2010).

Das Kreosol bildet eine bei  $220^\circ$  siedende Flüssigkeit und ist dem Guajacol (S. 603) sehr ähnlich. Es reducirt Silbernitrat beim Erwärmen und wird durch Eisenchlorid in alkohol. Lösung dunkelgrün gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein Acetat, aus welchem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Verseifen mit Kalilauge Vanillinsäure entsteht. Sein Methylaether  $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)_2$  (Methylkreosol, Dimethyl-homopyrocatechin) siedet bei  $214-218^\circ$  und giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt Dimethylprotocatechusäure. Die Beziehungen dieser Substanzen sind aus folgenden Formeln ersichtlich (vergl. Vanillin):



4) Hydrotoluchinon  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$  (1, 4,  $CH_3$ ) entsteht durch Reduction von Toluchinon mit schwefliger Säure. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln, die bei  $124^\circ$

schmelzen. Verhält sich dem Hydrochinon sehr ähnlich und bildet mit Toluchinon ein Chinhydron. Sein Chinon

**Toluchinon**  $C_6H_3(CH_3)O_2$  entsteht durch Oxydation (mittelst  $MnO_2$ , Chromsäure, Eisenchlorid) des Diamidotoluols  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1, 2, 5— $CH_3$  in 1), welches durch Spaltung von Ortho- und Metaamidoazotoluol  $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$  (aus Ortho- und Metatoluidin, S. 568) erhalten wird und in dem die 2  $NH_2$ -Gruppen in der Parastellung stehen (Ber. **10**, 832 und 1156).

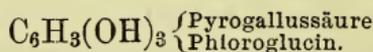
Das Toluchinon ist dem gew. Chinon sehr ähnlich. Es bildet goldgelbe Blättchen, die bei  $67^\circ$  schmelzen, ist leicht flüchtig und zeigt den Chinongeruch. In warmem Wasser ist es leicht löslich; die Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Gechlorte Toluchinone sind durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die Kresole  $C_6H_4(CH_3).OH$  erhalten worden.

**Phenole**  $C_6H_5(OH)_2$ .

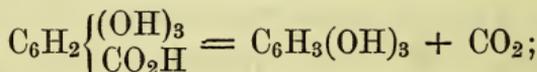
**Hydrophloron**  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$ , Xylohydrochinon, entsteht durch Reduction seines Chinons, des Phlorons, mit schwefliger Säure, bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei  $208^\circ$ . Durch Oxydation geht es wieder in Phloron  $C_8H_8(O_2)$  über. Letzteres entsteht durch Oxydation von im Buchholztheer enthaltenen Phenolen  $C_8H_8(OH)_2$  mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure. Es bildet gelbe, flüchtige Nadeln, riecht chinonartig und schmilzt bei  $123,5^\circ$ .

**Thymohydrochinon**  $C_{10}H_{12}(OH)_2 = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2$  ist durch Reduction von Thymochinon erhalten worden und bildet vierseitige, glänzende Prismen, die bei  $139^\circ$  schmelzen. Das Thymochinon  $C_{10}H_{12}(O_2)$  (früher Thymoöl genannt) entsteht durch Oxydation von Thymol und Carvacrol (S. 601) mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure. Gelbe Tafeln, die bei  $45,5^\circ$  schmelzen und bei  $200^\circ$  sieden.

### Dreiwertthige Phenole



**Pyrogallussäure**  $C_6H_3(OH)_3$ , **Pyrogallol**, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder besser mit Wasser auf  $210^\circ$ :



ferner aus den 2 Parachlorphenoldisulfosäuren und aus Hämatoxylin beim Schmelzen mit Kalihydrat. Sie bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln, schmilzt gegen  $115^\circ$  und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung

absorbirt sehr energisch Sauerstoff, bräunt sich und zersetzt sich in  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und braune Substanzen. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Durch Oxyd-haltigen Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsäures Blei giebt einen weissen Niederschlag von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ .

Sein Triacetyllester  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$ , durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten, bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle. Der Dimethylaether  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  findet sich in der bei  $250\text{--}270^\circ$  siedenden Fraction des Buchholztheers. In reinem Zustande aus seiner Benzoylverbindung abgeschieden, krystallisirt er in weissen Prismen, schmilzt bei  $51\text{--}52^\circ$  und siedet bei  $253^\circ$ . Durch Erhitzen mit Salzsäure wird er in Pyrogallol und Methylchlorid gespalten. Durch verschiedene Oxydationsmittel (Kaliumbichromat und Eisessig) wird er zu Coerulignon, einem Diphenyl-derivat, oxydirt. Das Acetylderivat des Dimethylaethers giebt bei der Oxydation unter Abspaltung der Acetylgruppe den Chinonkörper  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \text{O}_2$ .

Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  (1, 3, 5) (?) entsteht aus verschiedenen Harzen (wie Catechu, Kino) beim Schmelzen mit Kalihydrat; ferner durch Spaltung von Phloretin und Quercetin (siehe diese) und durch Schmelzen von Resorcin mit Natronhydrat. Es krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in grossen farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei  $100^\circ$  verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei  $220^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Essigsäures Blei giebt eine Fällung; Eisenchlorid färbt die Lösung *dunkelviolett*. Mit Ammoniak verbindet sich Phloroglucin zu Phloramin  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$ , das mit Säuren krystallinische Salze bildet. Durch Chlor wird das Phloroglucin zu Dichloressigsäure oxydirt.

Der Dibutyrylester des Phloroglucins  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ (\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2 \end{array} \right.$ , Filixsäure genannt, findet sich in der Wurzel von *Aspidium filix*. Eine krystallinische Substanz, die beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$  in Phloroglucin und Buttersäure zerfällt.

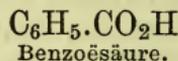
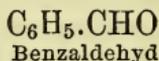
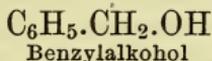
Methylpyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$  und Propylpyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})_3$  finden sich als Dimethylaether im Buchholztheer (s. S. 583).

Ein vierwerthiges Phenol, das Tetraoxybenzol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$  ist als Dimethylaether  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$  aus dem entsprechenden Chinon erhalten worden, welches durch Oxydation von Dimethyl-propylpyrogallol gebildet wird (Ber. 11, 332).

Die durch Addition von wässriger unterchloriger Säure zu Benzol entstehende Verbindung  $C_6H_6 \left\{ \begin{matrix} Cl_3 \\ (OH)_3 \end{matrix} \right.$  kann als Additionsproduct eines dreiwertigen Phenols aufgefasst werden. Sie bildet farblose Blättchen, die bei  $10^\circ$  schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geht sie in Phenose  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$  über. Die Phenose ist den Glycosen ziemlich ähnlich. Sie bildet eine amorphe zerfliessliche Substanz, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Reducirt ammoniakalische Kupferlösung, vermag aber nicht zu gähren. Beim Erhitzen mit HJ-Säure geht die Phenose in secundäres Hexyljodid  $C_6H_{13}J$  über.

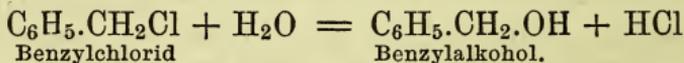
### Alkohole.

Durch Eintritt von Hydroxylgruppen in die Seitenketten der homologen Benzole (v. S. 497) deriviren die *wahren* (den Phenolen isomeren) *Alkohole* der Benzolreihe, welchen der Fettreihe ganz analog sind. Durch Oxydation gehen sie in die entsprechenden Aldehyde (oder Ketone) und Säuren über:

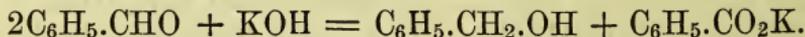


Die Bildungsweisen der Alkohole sind denen der Fettreihe ganz ähnlich. Sie entstehen:

1) Aus den substituirten Kohlenwasserstoffen, wie Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ , durch Ueberführung derselben in die Säureester und Verseifen der letzteren mittelst Alkalien, oder durch directes Erhitzen der Chloride mit Wasser und Bleioxyd (v. S. 105):

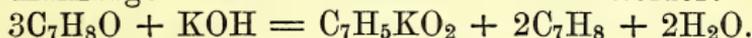


2) Aus den Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder durch Erhitzen der Aldehyde mit alkoholischer Kalilauge, wobei zugleich Säuren gebildet werden:



Wie bei den Fettalkoholen, unterscheidet man unter ihnen primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.

**Benzylalkohol**  $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$  findet sich als Zimmtsäure- und Benzoësäure-benzylester im Peru- und Tolu balsam und im Storax und kann aus dem Benzaldehyd (Bittermandelöl) durch Einwirkung von Natriumamalgam oder alkohol. Kalilauge, oder aus Benzylchlorid gewonnen werden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, die bei  $206^\circ$  siedet; sp. Gew. 1.062 bei  $0^\circ$ . In Wasser ist er schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder HBr-Säure wird die OH-Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol:



Die Ester des Benzylalkohols entstehen aus dem Alkohol durch Einwirkung der Säurechloride, oder aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Salzen organischer Säuren. Der Essigsäure-ester  $C_7H_7O.C_2H_3O$  ist flüssig und siedet bei  $206^\circ$ . Der Oxalsäure-ester  $C_2O_4(C_7H_7)_2$  bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei  $80^\circ$ .

Alkoholaether werden aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten erhalten. Der Methylaether  $C_7H_7O.CH_3$  siedet bei  $168^\circ$ ; der Aethylaether bei  $185^\circ$ .

Der Dibenzylaether  $(C_6H_5.CH_2)_2O$  entsteht durch Erhitzen des Alkohols mit Borsäureanhydrid, und von Benzylchlorid mit Wasser auf  $190^\circ$ ; ein gegen  $310^\circ$  siedendes Oel.

Der Benzylphenylaether  $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_5$  wird durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Phenolkalium  $C_6H_5.OK$  erhalten; schmilzt bei  $39^\circ$  und siedet bei  $287^\circ$ .

Substituirte Benzylalkohole sind aus substituirten Benzylchloriden, wie  $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ , durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak oder mittelst der Essigsäureester gewonnen worden. Der Para-chlorbenzylalkohol  $C_6H_4Cl.CH_2.OH$  bildet lange Nadeln, schmilzt bei  $66^\circ$  und siedet unzersetzt.

Der Nitrobenzylalkohol  $C_6H_4(NO_2).CH_2.OH$  (1,4), aus dem durch Nitrirung erhaltenen Nitrobenzyleessigsäureester und aus Nitrobenzylchlorid, ist in heissem Wasser löslich und schmilzt bei  $93^\circ$ . Der Meta-nitrobenzylalkohol, aus Metanitrobenzaldehyd, bildet ein dickes Oel.

Benzylsulphydrat  $C_6H_5.CH_2.SH$ , Benzylmercaptan, wird durch Einwirkung von alkoholischem KSH auf Benzylchlorid erhalten. Eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $194^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,058 bei  $20^\circ$ . Aus der alkoholischen Lösung werden durch Salze der Schwermetalle Mercaptide gefällt. An der Luft oxydirt sich Benzylmercaptan zu Benzyldisulfid  $(C_7H_7)_2S_2$ ,

das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 66° schmelzen. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Benzylsulfhydrat verwandelt.

Benzylsulfid  $(C_6H_5.CH_2)_2S$  entsteht durch Einwirkung von  $K_2S$  auf Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln, die bei 49° schmelzen. Salpetersäure oxydirt es zu dem Oxysulfid  $(C_6H_5.CH_2)_2SO$ , einem in heissem Wasser löslichen Körper, der bei 130° schmilzt. Das Sulfon  $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$  schmilzt bei 150°.

Beim Kochen von Benzylchlorid mit primärem Kaliumsulfid entsteht das Kaliumsalz der Benzylsulfosäure  $C_6H_5.CH_2.SO_3K + H_2O$ . Die freie Säure bildet eine zerfliessliche Krystallmasse; sie ist isomer mit Toluolsulfosäure.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin, die man mittelst der HCl-Salze trennt. Benzylamin  $C_6H_5.CH_2.NH_2$  (Benzamin) entsteht auch aus Benzonitril durch Zink und Salzsäure, und bildet eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 183° siedet. Giebt mit  $CO_2$  ein krystallinisches Salz. Dibenzylamin  $(C_6H_5)_2NH$  ist flüssig und in Wasser unlöslich. Tribenzylamin  $(C_6H_5)_3N$  bildet grosse Blättchen, die bei 91° schmelzen und gegen 300° unzersetzt destilliren. Sein HCl-Salz ist in Wasser unlöslich.

Substituirte Benzylamine sind aus substituirten Benzylchloriden erhalten worden.

Alkohole  $C_8H_{10}O$ . 5 Isomere.

Tolylalkohole  $C_6H_4(CH_3).CH_2.OH$ . Die *Ortho*verbindung (1, 2), aus Orthotoluylaldehyd mit Natriumamalgam erhalten, schmilzt bei 54° und siedet bei 210°. Der *Parakörper*, aus Paratoluylaldehyd mit alkoh. Kali erhalten, schmilzt bei 59° und siedet bei 217°.

Phenylaethylalkohol  $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ ,  $\alpha$ -Tolylalkohol, aus  $\alpha$ -Toluylaldehyd entstehend, bildet eine bei 212° siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,033 bei 20° und giebt bei gemässiger Oxydation  $\alpha$ -Toluylsäure (Phenylessigsäure). Sein Essigsäureester siedet bei 224°.

Phenylmethylcarbinol  $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ , ein secundärer Alkohol, entsteht aus  $\beta$ -Bromaethylbenzol (S. 511) und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon  $C_6H_5.CO.CH_3$ , und bildet eine bei 203° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er wieder in Acetophenon über. Sein Essigsäureester siedet gegen 214° unter theilweiser Zersetzung in Essigsäure und Styrol.

Phenylpropylalkohol  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ , aus Zimmtalkohol entstehend, siedet bei 235°; sp. Gew. 1,008 bei 18°. Als Zimmtsäureester findet er sich im Storax. Das secundäre Phenylaethyl-

carbinol  $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_3$  entsteht aus Phenyläthylketon  $C_6H_5.CO.C_2H_5$  und siedet bei  $210^\circ$ .

Cuminalkohol  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown CH_2OH \end{matrix}$  (1, 4), aus Cuminaldehyd (S. 622), siedet bei  $243^\circ$ . Beim Kochen mit Zinkstaub bildet er gew. Cymol  $C_{10}H_{14}$ ; ebenso giebt das Chlorid  $C_6H_4(C_3H_7).CH_2Cl$  mit Zink und Salzsäure Cymol. Beim Kochen mit alkoh. Kali oder mit verdünnter Salpetersäure wird er zu Cuminsäure oxydirt. Isomer mit ihm ist das tertiäre Benzyl dimethylcarbinol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} C.OH$ , durch Einwirkung von Zink-

methyl auf  $\alpha$ -Toluylsäurechlorid  $C_6H_5.CH_2.COCl$  entstehend. Lange Nadeln, die bei  $20-22^\circ$  schmelzen und gegen  $225^\circ$  siedend.

Sycocerylalkohol  $C_{18}H_{30}O$  bildet bei  $90^\circ$  schmelzende Krystalle. Sein Essigester  $C_{18}H_{29} \cdot O.C_2H_3O$  findet sich im Harz von *Ficus rubiginosa* und bildet bei  $119^\circ$  schmelzende Krystalle.

### Zweiwerthige Alkohole.

Das zweiwerthige Benzylenglycol  $C_6H_5.CH(OH)_2$ , welches dem Methylenglycol entsprechen würde, ist nicht existenzfähig; wo es auftreten sollte, entsteht Benzaldehyd (vgl. S. 312). Seine Aetherderivate entstehen aus Benzylchlorid  $C_6H_5.CHCl_2$  durch Einwirkung von Natriumalkoholaten oder Salzen organischer Säuren. Der Dimethyläther  $C_6H_5.CH(O.CH_3)_2$  siedet bei  $205^\circ$ ; der Diäthyläther bei  $217^\circ$ . Der Essigsäureester  $C_6H_5.CH(O.C_2H_3O)_2$  ist krystallinisch, schmilzt bei  $43^\circ$  und siedet unter Zersetzung bei  $220^\circ$ .

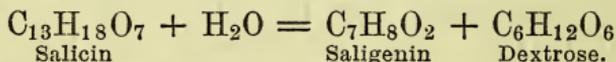
Tolylenalkohol  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2.OH \\ \diagdown CH_2.OH \end{matrix}$  (1, 4) entsteht aus Tolylenbromid  $C_6H_4(CH_2Br)_2$  (erhalten durch Bromiren von Paraxylol beim Kochen); er ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich und schmilzt bei  $113^\circ$ . Sein Diacetylerster bildet bei  $47^\circ$  schmelzende Blätter. Durch Oxydation giebt er Terephtalsäure. Isomer mit ihm ist der Phtalylalkohol  $C_6H_4(CH_2.OH)_2$  (1, 2), aus Phtalsäurechlorid  $C_6H_4(CO.Cl)_2$  durch Einwirkung von Natriumamalgam entstehend. Eine körnige Krystallmasse, die gegen  $60^\circ$  schmilzt. Durch Kaliumpermanganat wird er zu Phtalsäure oxydirt; mit HJ-Säure und Phosphor auf  $180^\circ$  erhitzt giebt er Orthoxylol.

Styrolenalkohol  $C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH$ , Phenylglycol, aus Styrol dibromid  $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ , krystallisirt aus Benzin und Benzol in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei  $67-68^\circ$  und ist sublimirbar. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch verdünnte Salpetersäure wird er zu Benzoylcarbinol oxydirt.

Das Benzoylcarbinol  $C_6H_5.CO.CH_2.OH$  (Acetophenonalkohol), ein Ketonalkohol, entsteht auch aus Acetophenonbromid  $C_6H_5.CO.CH_2Br$  (S. 626) durch Umwandlung in den Essigsäureester und Verseifen mit Kaliumcarbonat (Ber. 10, 2010). Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in grossen glänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei  $73-74^\circ$  schmelzen; aus Aether krystallisirt es wasserfrei in glänzenden Tafeln und schmilzt bei  $85-86^\circ$ . Beim Destilliren zerfällt es unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen. Aehnlich dem Acetylcarbinol (S. 259) reducirt es schon in der Kälte ammoniak. Silberlösung (unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure) und alkalische Kupferlösung wobei es zu Mandelsäure oxydirt wird (v. S. 260, Ber. 14, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoylcarbonsäure  $C_6H_5.CO.CO_2H$ . Der Essigester des Benzoylcarbinols  $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_2H_3O$  bildet bei  $49^\circ$  schmelzende rhombische Tafeln, der Benzoyl ester schmilzt bei  $117^\circ$ ; beide reduciren ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte.

Gemischte Dihydroxylderivate, zugleich Alkohole und Phenole, sind Saligenin, Anisalkohol und Vanillinalkohol.

Saligenin  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH_2.OH \end{array} \right.$ , Orthooxybenzylalkohol, entsteht aus Salicylaldehyd (S. 623) mit Natriumamalgam, und durch Zersetzung des Glycosides *Salicin* durch verdünnte Säuren oder Fermente:



Das Saligenin bildet perlmutterglänzende Tafeln, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei  $82^\circ$  und sublimirt schon gegen  $100^\circ$ . Essigsäures Blei fällt die Lösung weiss; durch Eisenchlorid wird sie blau gefärbt. Durch Oxydation geht das Saligenin in Salicylsäure über; es gehört daher zur Orthoreihe.

Ein Glycosid des Saligenins, das Salicin  $C_{13}H_{18}O_7$  findet sich, in der Rinde und den Blättern der Weiden und einiger Pappelarten, und kann durch Wasser entzogen werden. Es bildet glän-

zende Krystalle, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 198° schmelzen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure wird es zu Helicin  $3C_{13}H_{16}O_7 + 2H_2O$  oxydirt; kleine in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 175° schmelzen. Durch Fermente, Alkalien und Säuren wird das Helicin in Salicylaldehyd und Glycose zerlegt. Synthetisch ist das Helicin aus Salicylaldehyd und Acetochlorhydrase (S. 476) erhalten worden.

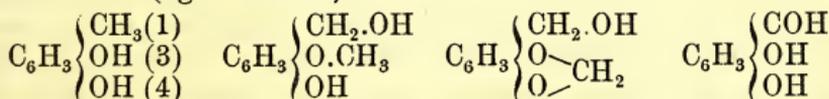
Das Glycosid Populin  $C_{20}H_{22}O_8$ , welches in einigen Pappelarten enthalten ist, ist das Benzoylderivat des Salicins  $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)_7$  und kann künstlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid  $C_7H_5OCl$  oder von Benzoësäureanhydrid auf Salicin erhalten werden. Umgekehrt zerfällt es durch Kochen mit Kalkwasser in Salicin und Benzoësäure. Das Populin krystallisirt mit  $2H_2O$  in kleinen Prismen, löst sich schwierig in Wasser und schmeckt süßlich.

Metaoxybenzalkohol  $C_6H_4(OH).CH_2.OH$  (1, 3) entsteht aus Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam, schmilzt bei 67° und siedet gegen 300°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit KOH (nicht aber durch Chromsäure, vgl. S. 600) wird es zu Metaoxybenzoësäure oxydirt.

Paraoxybenzalkohol (1, 4) entsteht aus Paraoxybenzaldehyd mit Natriumamalgam und schmilzt bei 197°. Sein Methylaether ist der sog.

Anisalkohol  $C_6H_4(O.CH_3).CH_2.OH$  (1, 4) welcher aus Anisaldehyd durch alkoh. Kalilauge erhalten wird. Er ist in Wasser wenig löslich, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 25° und siedet bei 259°. Durch Oxydation bildet er Anisaldehyd und Anissäure.

Vanillinalkohol  $C_8H_{10}O_3$  und Piperonylalkohol  $C_8H_8O_3$  entstehen aus ihren Aldehyden, dem Vanillin und dem Piperonal (S. 625) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung. Sie sind Derivate des Homopyrocatechins und Kreosols (S. 610) und stehen in nächster Beziehung zum Protocatechualdehyd; der Vanillinalkohol ist der Methylphenolaether, der Piperonylalkohol der Methylen-phenolaether des noch nicht erhaltenen Protocatechualkohols (vgl. Vanillin):



Homopyrocatechin Vanillinalkohol Piperonylalkohol Protocatechualdehyd.  
Der Vanillinalkohol krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 103—105° und ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Piperonylalkohol ist in Wasser schwer löslich, bildet lange Prismen und schmilzt bei 51°.

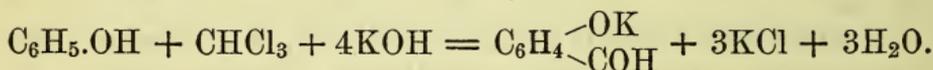
Ein dreiwertiger Alkohol ist das

Phenylglycerin (Stygerin)  $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ . Es entsteht aus dem Bromid des Zimmtalkohols  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$  durch längeres Kochen mit Wasser und bildet eine gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

## A l d e h y d e.

Die Aldehyde der Benzolreihe, characterisirt durch die Gruppe CHO, sind nach ihren Bildungsweisen und Eigenschaften mit nur geringen Modificationen denen der Fettreihe ganz analog. Aus den homologen Benzolen (mit  $CH_3$ -Gruppen) können sie direct durch Einwirkung von Chromylchlorid  $CrO_2Cl_2$  und Wasser gebildet werden (Ber. 14, 848).

Eine wichtige synthetische Bildungsweise der Oxyaldehyde (zugleich Aldehyde und Phenole) besteht in der Einwirkung von Chloroform und conc. Alkalilauge auf die Phenole (Reaction von Reimer):



In gleicher Weise reagiren alle Oxyderivate des Benzols, auch die Oxysäuren, und sind so zahlreiche Oxyaldehyde erhalten worden.

Zur Ausführung dieser Reaction löst man das Phenol mit Kali- oder Natronhydrat in  $1\frac{1}{2}$ —2 Th. Wasser und fügt allmählich, indem man auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt, das Chloroform hinzu. An Stelle des letzteren kann man auch Chloral anwenden. Das überschüssige Chloroform wird dann abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt und der ausgeschiedene Aldehyd eventuell mit Aether extrahirt.

Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass durch Einwirkung des Alkalis auf Chloroform zunächst Ameisensäure entsteht:  $CHCl_3 + 4KOH = CHO.OK + 3KCl + 2H_2O$  (vgl. S. 208), welche im Entstehungszustande auf das Phenol einwirkt. In gleicher Weise entstehen bei Anwendung von  $CCl_4$  Oxysäuren. Bei den Oxysäuren (Paraoxybenzoësäure) wird häufig bei dieser Reaction die in der Parastellung befindliche  $CO_2H$ -Gruppe durch die CHO-Gruppe verdrängt (s. Ber. 9, 1268).

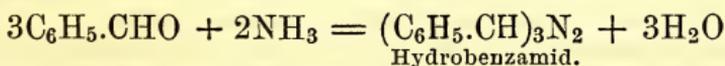
## Einwerthige Aldehyde.

$C_7H_6O$	Benzaldehyd
$C_8H_8O$	Tolylaldehyde
$C_{10}H_{12}O$	Cuminaldehyd.

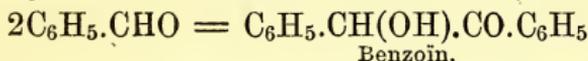
**Benzaldehyd**  $C_6H_5.CHO$ , Bittermandelöl, entsteht: durch Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Benzoësäure und Ameisensäure; durch Oxydation von Benzylalkohol; durch Erhitzen von Benzylchlorid  $C_6H_5.CHCl_2$  mit Wasser auf  $130-140^\circ$  oder leichter beim Erwärmen mit Schwefelsäure; durch Erhitzen von Benzylchlorid  $C_6H_5.CH_2Cl$  mit der wässrigen Lösung von salpetersaurem Blei. Der reine Benzaldehyd wird aus dem Amygdalin der bittern Mandeln (s. unten) gewonnen, während der technische, zur Darstellung von Farbstoffen angewandte Benzaldehyd aus Benzylchloriden dargestellt wird und meist chlorhaltig ist.

Das Bittermandelöl ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die bei  $179^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,050 bei  $15^\circ$ . Löst sich in 30 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Das käufliche Bittermandelöl (aus Amygdalin) enthält gewöhnlich viel Blausäure, von der es durch Schütteln mit etwas Kalk und Eisenchlorür befreit wird.

Es zeigt alle Reactionen eines Aldehydes; durch Oxydation bildet es Benzoësäure, durch Reduction (Natriumamalgam) Benzaldehyd (neben Hydrobenzoïn). Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Benzoësäure und Benzalkohol (v. S. 613), eine Reaction die bei allen arom. Aldehyden leicht stattfindet. Mit primären Alkalisulfiten verbindet sich Benzaldehyd zu krystallinischen Verbindungen, mit CNH zu dem Oxycyanide  $C_6H_5.CH(OH).CN$ . Mit  $NH_3$  und mit den Aminen verbinden sich die arom. Aldehyde (ungleich den Fettaldehyden, s. S. 184) sogleich unter Wasseraustritt zu sog. Hydramiden:



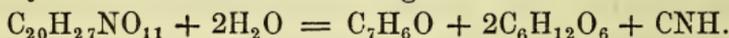
Mit alkoh. Cyankalium entstehen Benzöine (s. diese):



Durch  $\text{PCl}_5$  entsteht aus Benzaldehyd Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$ .

Aehnlich andern Aldehyden vermag Benzaldehyd verschiedenartige Condensationsproducte zu bilden (vgl. S. 188), unter denen die mit Benzolen, Phenolen und Anilinen entstehenden Triphenylmethanderivate besonders bemerkenswerth sind. Aehnlich condensirt er sich mit Acetessigsäureestern und Malonsäureestern und mit Acetonen (Ber. 14, 349 u. 2460).

Ein Glycosid des Benzaldehyds, das Amygdalin  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$  findet sich in den bitteren Mandeln und in verschiedenen Pflanzen, namentlich in den Fruchtkernen der Pomaceen und Amygdaleen und in Kirschlorbeerblättern. Zu seiner Gewinnung werden die vom fetten Oel abgepressten bitteren Mandeln mit kochendem Alkohol extrahirt, die Lösung eingedampft und mit Aether das fette Oel ausgezogen. Das Amygdalin krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen, schmeckt bitter und löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol; aus Wasser krystallisirt es mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in Prismen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, bildet es einen Heptaacetylaether. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und beim Stehen mit Wasser und Emulsin, einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferment, wird das Amygdalin in Bittermandelöl, Glycose und Blausäure zerlegt:



Kocht man Amygdalin mit Alkalien, so scheidet sich Stickstoff als Ammoniak aus und entsteht die Amygdalinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_{13}$ , welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Mandelsäure und Glycose zerfällt.

Verschiedene substituirte Benzaldehyde sind aus substituirten Benzylchloriden  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  erhalten worden.

Beim Nitriren von Benzaldehyd mit rauchender Salpetersäure entsteht hauptsächlich Metanitrobenzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CHO}$ , neben wenig Orthonitrobenzaldehyd, der mit Wasserdampf zuerst übergeht und sich mit prim. Sulfiten nicht vereinigt. In reinem Zustande ist *Orthonitrobenzaldehyd* aus Dinitrophenylessigsäure erhalten worden. Er schmilzt bei  $44^\circ$  und giebt mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  oxydirt Orthonitrobenzoësäure (Ber. 14, 829).

Metanitrobenzaldehyd (1, 3) krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei  $58^\circ$  und giebt mit Chromsäure oxydirt Metanitrobenzoësäure. Durch  $\text{PCl}_5$  und Reduction bildet er Metatoluidin.

Paranitrobenzaldehyd (1, 4) entsteht aus Paranitrobenzylchlorid (Ber. 13, 670) und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen.

Hydrobenzamid  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH})_3\text{N}_2$  entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Bittermandelöl oder

$C_6H_5.CHCl_2$  (Ber. 10, 1271), und krystallisirt in rhomb. Octaëdern, die in Alkohol und Aether löslich sind und bei  $110^\circ$  schmelzen. Es ist neutral und verbindet sich nicht mit Säuren. Mit Aethyljodid bildet es die Verbindung  $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5J)_2$ , aus welcher durch Silberoxyd das Ammoniumoxyd  $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2O$  entsteht, das mit 2 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet.

Beim Kochen mit Säuren oder Wasser zersetzt sich das Hydrobenzamid in Bittermandelöl und Ammoniak. Beim Erhitzen für sich auf  $120^\circ$  oder beim Kochen mit Alkalien, geht es in das isomere Amarin  $C_{21}H_{18}N_2$  über. Letzteres entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Bittermandelöl und krystallisirt in vierseitigen Prismen, die bei  $100^\circ$  schmelzen. Es löst sich in Alkohol und Aether, reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren in Wasser schwer lösliche Salze. Durch Destillation von Amarin oder Hydrobenzamid, beim Schmelzen mit Aetzkali, oder durch Oxydation mit Chromsäure entsteht das Lophin  $C_{21}H_{16}N_2$ , das in Alkohol schwer löslich ist, in langen Nadeln krystallisirt und bei  $270^\circ$  schmilzt. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft beim Schütteln mit alkoholischer Kalilösung zu leuchten, wobei es in  $NH_3$  und Benzoësäure gespalten wird (vgl. S. 184). Ueber die Constitution von Amarin und Lophin s. Ann. 211, 217.

Toluylaldehyde  $C_6H_4(CH_3).CHO$ .

Die *Ortho*verbindung, aus *o*-Xylylchlorid  $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$ , siedet bei  $200^\circ$  und giebt durch Oxydation *Ortho*toluylsäure. *Metatoluylaldehyd*, aus *Metaxylyl*chlorid, siedet bei  $199^\circ$  und bildet *Metatoluylsäure*. *Paratoluylaldehyd* entsteht durch Destillation von *paratoluylsaurem* und *ameisensaurem* Kalk, riecht pfefferartig, siedet bei  $204^\circ$  und bildet mit alkoh. Kali *Paratoluylalkohol* und *Paratoluylsäure*.

Der sog.  $\alpha$ -Toluylaldehyd  $C_6H_5.CH_2.CHO$ , *Phenylacetaldehyd*, entsteht: durch Destillation von  $\alpha$ -toluylsaurem und *ameisensaurem* Kalk, durch Erhitzen von *Phenylglycidsäure* und  $\beta$ -*Phenylmilchsäure* mit verdünnter Schwefelsäure, und von  $\alpha$ -*Bromstyrol*  $C_6H_5.CH:CHBr$  mit Wasser. Eine stark riechende Flüssigkeit, die bei  $205$ — $207^\circ$  siedet. Reducirt ammoniak. Silberlösung und verbindet sich mit primären Sulfiten. Durch Oxydation entsteht *Benzoësäure*.

Ein *Propylbenzaldehyd* der *Parareihe* ist der sog.

*Cuminaldehyd* oder *Cuminol*  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4(C_3H_7).CHO$  (1, 4), (s. *Cuminsäure*), welcher zugleich mit *Cymol*  $C_{10}H_{14}$  im *Römisch-Kümmelöl* (*Cuminöl*) und im *Cicutaöl* enthalten ist. Zur

Abscheidung schüttelt man das Oel mit Natriumbisulfitlösung, presst die ausgeschiedene Krystallmasse ab und zerlegt sie durch Destillation mit Sodalösung. Das Cuminol bildet ein aromatisch riechendes Oel vom sp. Gew. 0,975 bei 13°, das bei 236° siedet. Durch Chromsäuremischung wird es zu Cuminsäure und Terephtalsäure oxydirt; mit alkoh. Kali entstehen Cuminsäure und Cuminalkohol. Mit Zinkstaub destillirt bildet es gew. Cymol.

Das durch Nitriren entstehende Nitrocuminol  $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7).CHO$ , bei 54° schmelzend, giebt durch Einwirkung von  $PCl_5$ , Reduction etc. Thymol (s. S. 601).

Durch Einwirkung von  $CrO_2Cl_2$  auf Cymol (aus Tereben) ist ein Isocuminaldehyd erhalten worden, der bei 80° schmilzt und bei 220° siedet (Ber. 14, 848).

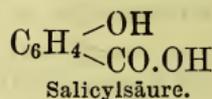
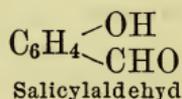
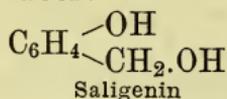
Ein *zweiwerthiger* Aldehyd ist der Paraphtalylaldehyd  $C_6H_4(CHO)_2$  (1, 4), welcher dem Tolylenalkohol (S. 616) entspricht. Er entsteht aus Tolylenchlorid  $C_6H_4(CH_2Cl)_2$  durch Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat. In Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 115° schmelzen; durch Oxydation bildet er Terephtalsäure.

Der aus Phtalylchlorid  $C_6H_4(COCl)_2$  vermeintlich erhaltene Orthophtalylaldehyd stellt das Phtalid dar.

Aldehydphenole oder Oxyaldehyde (v. S. 619).

1) Oxybenzaldehyde  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$

Die Orthoverbindung **Salicylaldehyd**, früher auch salicylige (spiroylige) Säure genannt, findet sich im flüchtigen Oel von Spiräa-arten. Er entsteht durch Oxydation von Saligenin (S. 617) und der Glycoside Salicin und Populin. Am leichtesten gewinnt man ihn (neben Paraoxybenzaldehyd) durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (Ber. 10, 213). Ein aromatisch riechendes Oel, das bei  $-20^\circ$  erstarrt und bei 196° siedet; sp. Gew. 1,172 bei 15°. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Gleich allen Orthooxyaldehyden färbt er die Haut intensiv gelb. Durch Natriumamalgam geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über:



In Kalilauge löst sich Salicylaldehyd zu der krystallinischen Verbindung  $C_6H_4(OK)CHO$ , aus welcher durch Einwirkung von Alkohollodiden Aether entstehen. Der Methylaether  $C_6H_4(O.CH_3)CHO$  siedet bei  $238^\circ$ , der Aethylaether bei  $248^\circ$ .

Metaoxybenzaldehyd (1, 3) entsteht neben dem Alkohol aus Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam, riecht stechend und siedet gegen  $240^\circ$ .

Paraoxybenzaldehyd entsteht aus Phenol neben Salicylaldehyd; ferner durch Reduction von Paraoxybenzoësäure und durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Salzsäure auf  $200^\circ$ . In heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei  $116^\circ$  und sublimirt. Wird durch Eisenchlorid wie Phenol gefärbt. Mit KOH geschmolzen bildet er Paraoxybenzoësäure. Sein Methylaether ist der sog.

Anisaldehyd  $C_6H_4(O.CH_3).CHO$ , welcher aus verschiedenen aetherischen Oelen (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung erhalten wird; aus der krystallinischen Verbindung mit Natriumbisulfit wird er durch Sodalösung abgeschieden. Er bildet ein farbloses Oel vom sp. Gew. 1,123 bei  $15^\circ$  und siedet bei  $248^\circ$ .

Die in den Oelen enthaltene Substanz, welche durch Oxydation den Anisaldehyd bildet, ist das Anethol  $C_{10}H_{12}O$ , der Methylaether des sog. Allylphenols  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH_3 \\ C_3H_5 \end{array} \right.$ . Beim Abkühlen der Oele (Anisöl, Fenchelöl) krystallisirt das Anethol in weissen, glänzenden Schuppen aus, die bei  $20^\circ$  schmelzen und bei  $225^\circ$  siedend. Synthetisch ist das Anethol aus Methylparaoxyphenylcrotonsäure erhalten worden (Ber. 10, 1604). Mit Chromsäure oxydirt, zerfällt es in Essigsäure und Anissäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Methylgruppe abgespalten und die Masse verharzt. Mit Kalihydrat geschmolzen geht Anethol in das sogenannte Anol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ C_3H_5 \end{array} \right.$  über. Letzteres bildet glänzende Blättchen, die bei  $92^\circ$  schmelzen und beim Destilliren sich zersetzen.

## 2) Dioxybenzaldehyde $C_7H_6O_3 = C_6H_3(OH)_2.CHO$ .

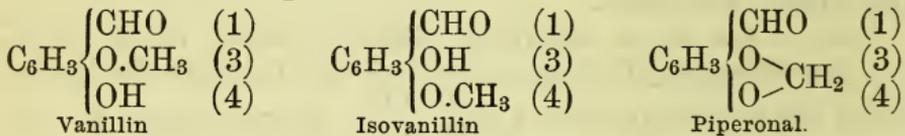
Von den 6 möglichen Isomeren sind 3 aus den Dioxybenzolen  $C_6H_4(OH)_2$  mittelst der Chloroformreaction dargestellt worden; ebenso sind aus den 3 Monomethyldioxybenzolen 6 Methyldioxybenzaldehyde  $C_6H_3(O.CH_3)(OH).CHO$  erhalten worden (Ber. 14, 2024). Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel  $CCl_3H$  und KOH auch Dialdehyde.

$\beta$ -Resorcyaldehyd  $C_6H_3(OH)(OH).CHO$  (1, 3, 4), aus Re-

sorcin, schmilzt bei  $135^{\circ}$  und giebt mit Essigsäureanhydrid (nach Perkin) Umbelliferon. Gentisinaldehyd  $C_6H_3(OH)(OH).CHO$  (1, 4, CHO) aus Hydrochinon schmilzt bei  $99^{\circ}$  und giebt durch Oxydation Gentisinsäure.

**Protocatechualdehyd**  $C_6H_3(OH)(OH).CHO$  (1, 2, 4), die Stammsubstanz des Vanillins und Piperonals, zuerst aus Piperonal erhalten, entsteht synthetisch aus Pyrocatechin mittelst der Chloroformreaction (Ber. 14, 2015); ferner aus seinen Aethern, dem Vanillin, Isovanillin und Piperonal, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $200^{\circ}$ , und aus Opian-säure. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, bildet glänzende Krystalle (aus Toluol) und schmilzt bei  $150^{\circ}$ . Reducirt ammoniak. Silberlösung mit Spiegelbildung und verbindet sich mit Alkalibisulfiten. In wässriger Lösung wird er durch Eisenchlorid tief grün gefärbt (v. S. 602).

Der Protocatechualdehyd ist ein Derivat des Homopyrocatechins (S. 609), seine Säure ist die Protocatechusäure (s. diese). Von seinen Aethern sind von Bedeutung Vanillin, Isovanillin und Piperonal:



Im Protocatechualdehyd finden sich die 2 Hydroxyle in der Orthostellung, die Gruppe CHO aber zu einem Hydroxyl in der Parastellung (vgl. Protocatechusäure). Ueber die Stellung der Methylgruppe im Vanillin s. Ber. 9, 1283 u. 11, 125; es steht in naher Beziehung zum Kreosol (S. 609).

Das **Vanillin**  $C_8H_8O_3$ , Methylprotocatechualdehyd, ist der wirksame und riechende Bestandtheil der Vanilleschoten (gegen  $2\%$ ). Künstlich ist es zuerst aus dem Glycoside Coniferin durch Oxydation mit Chromsäurelösung erhalten worden (Tiemann) — ein Verfahren, das zur technischen Gewinnung von Vanillin Anwendung findet. Synthetisch entsteht es, neben einem isomeren Aldehyde, durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Guajacol (S. 602) (Ber. 14, 2021); ferner durch Oxydation von Eugenol aus Nelkenöl.

Das Glycosid Coniferin  $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$  findet sich im Cambialsafte der Coniferen und bildet glänzende Nadeln; es verwittert an der Luft und schmilzt bei  $185^{\circ}$ . Mit Phenol und Salz-

säure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren, oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\left(\begin{smallmatrix} O.CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}\right).C_3H_4.OH$  gespalten; letzterer schmilzt bei  $75^\circ$  und giebt mit Chromsäurelösung oxydirt Vanillin (neben Homovanillin).

Das Vanillin krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei  $80-81^\circ$  und sublimirt. Als Phenol bildet es mit 1 Aeq. der Basen Salze; als Aldehyd verbindet es sich mit primären Alkalisulfiten. Mit Salzsäure auf  $180^\circ$  erhitzt zerfällt es in  $CH_3Cl$  und Protocatechualdehyd. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht, durch Oxydation der Aldehydgruppe und Abspaltung von Methyl, Protocatechusäure. Durch nascirenden Wasserstoff geht das Vanillin in Vanillinalkohol (S. 617), durch energische Oxydation in Vanillinsäure über.

Das dem Vanillin isomere Isovanillin (s. oben) ist aus Hesperitinsäure erhalten worden (Ber. 14, 968).

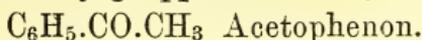
Dimethylprotocatechualdehyd  $C_6H_5(O.CH_3)_2.CHO$ , Methylvanillin, aus Vanillin durch Einwirkung von Methyljodid und Kalilauge erhalten, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt gegen  $20^\circ$  und siedet bei  $285^\circ$ . Giebt durch Oxydation Dimethylprotocatechusäure.

Das Piperonal  $C_8H_6O_3$ , durch Oxydation von Piperinsäure (s. diese) erhalten, stellt den Methylenäther des Protocatechualdehydes dar (s. S. 624). In Wasser schwer lösliche, glänzende Krystalle, die bei  $37^\circ$  schmelzen und bei  $263^\circ$  sieden. Als Aldehyd verbindet es sich mit primären Alkalisulfiten. Durch Oxydation entsteht die entsprechende Piperonylsäure, durch Reduction der Piperonylalkohol (S. 617).

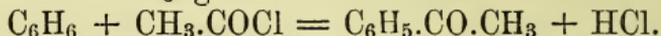
Durch  $PCl_5$  entsteht das Chlorid  $C_6H_5(O_2.CCl_2).CHCl_2$ , welches beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der  $CCl_2$ -Gruppe Protocatechualdehyd bildet.

## K e t o n e.

Diejenigen Ketone, in denen zwei Benzolkerne durch die Ketongruppe  $CO$  verbundensind, wie Benzophenon  $C_6H_5.CO.C_6H_5$ , werden in Späterem abgehandelt werden, — während hier nur die sog. gemischten Ketone, welche eine Benzolgruppe und eine Alkylgruppe enthalten, Stellung finden:

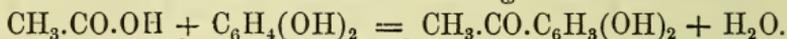


Dieselben sind den Fettketonen ganz ähnlich und entstehen nach analogen Methoden, namentlich durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Säure und einer Fettsäure (vergl. S. 181). Ferner können sie aus den Benzolkohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Fettsäurechloriden und  $\text{AlCl}_3$  gewonnen werden:



Sie bilden aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die unzersetzt sieden; nur das Phenylmethylketon ist fest. Letzteres allein verbindet sich mit primären Alkalisulfiten (v. S. 195). Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie in secundäre Alkohole über, welche durch Oxydation wieder die Ketone bilden. Mit Chromsäuremischung oxydirt, zerfallen sie in Benzoësäure und die mit dem Benzoyl verbundene Gruppe, welche weiter ganz ähnlich wie in den Ketonen der Fettreihe oxydirt wird (v. S. 196).

Dioxyketone können aus Dioxybenzol (Resorcin) beim Erhitzen mit Fettsäuren und Zinkchlorid gebildet werden:



In ähnlicher Weise reagiren auch Oxyfettsäuren und Dicarbonsäuren (Ber. 14, 677).

**Phenylmethylketon**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Acetophenon, entsteht auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , und wird durch Destillation von benzoësaurem Kalk (100 Th.) und essigsäurem Kalk (56 Th.) aus einer eisernen Röhre gewonnen. Es krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei  $20,5^\circ$  und siedet bei  $200^\circ$ . Mit nascirendem Wasserstoff bildet es den secundären Phenyläthylalkohol (S. 614); mit Chromsäure oxydirt zerfällt es in Benzoësäure und  $\text{CO}_2$ .

Durch Chloriren von siedendem Acetophenon (Ber. 10, 1830) entsteht das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (Chloracetylbenzol). Es bildet rhombische Prismen, die bei  $58\text{--}59^\circ$  schmelzen, und siedet bei  $245^\circ$ ; gleich dem Benzylchlorid reizen seine Dämpfe stark zu Thränen. Das Bromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  entsteht durch Bromiren von in  $\text{CS}_2$  gelöstem Acetophenon (Ber. 14, 837); zolllange Krystalle, die bei  $50^\circ$  schmelzen. Mit Natriumacetat bildet es den Essigsäureester, welcher durch Verseifen Benzoylcarbinol (S. 616) giebt.

Durch wässeriges oder alkoh. Ammoniak entsteht aus dem Chlorid und Bromid, wie auch aus dem Essigsäureester das sog.

Isoindol  $C_8H_7N = C_6H_5C \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{N} \end{matrix} >$ , das sich in dunkelrothen und blauen Krystallen abscheidet, die bei  $194^\circ$  schmelzen. Aehnlich wie  $NH_3$  reagiren auch Anilide (Ber. 14, 171). Mit  $PCl_5$  entsteht aus Acetophenon das Chlorid  $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ , aus dem  $\beta$ -Chlorstyrol gebildet wird. Mit  $CNH$  und Salzsäure bildet Acetophenon die Atrolactinsäure.

Phenylaethylketon  $C_6H_5.CO.C_2H_5$ , Propiophenon, entsteht durch Destillation von benzoësaurem und propionsaurem Kalk und durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Benzoylchlorid  $C_6H_5.COCl$ . Eine bei  $208-210^\circ$  siedende Flüssigkeit. Geht durch nascirenden Wasserstoff in secundären Phenylpropylalkohol (S. 614) über; durch Chromsäure zerfällt es in Benzoësäure und Essigsäure.

Phenylpropylketon  $C_6H_5.CO.C_3H_7$ , aus benzoësaurem und buttersaurem Kalk, siedet bei  $220-222^\circ$ . Zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure und Propionsäure. Das isomere Phenylisopropylketon  $C_6H_5.CO.C_3H_7$ , aus benzoësaurem und isobuttersaurem Kalk, siedet gegen  $215^\circ$  und zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Benzylmethylketon  $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$  entsteht durch Destillation von alphaltoluylsaurem und essigsäurem Kalk und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Alphaltoluylsäurechlorid  $C_6H_5.CH_2.COCl$ . Siedet bei  $214-216^\circ$ , verbindet sich mit primärem Natriumsulfit und zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure und Essigsäure. Sein Nitroproduct giebt durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak, indem das zunächst gebildete Amidoderivat der Orthoreihe  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2.CO.CH_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  Wasser abscheidet, Methylketol  $C_9H_9N$ .

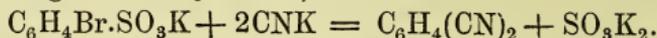
Phenylaethylmethylketon  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ , aus hydrozimmtsaurem und essigsäurem Kalk, siedet bei  $235^\circ$  und giebt durch Reduction seines Nitroproductes (s. oben) Hydromethylchinolin  $C_{10}H_{13}N$  (Ber. 14, 889).

Benzylaethylketon  $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$ , aus  $\alpha$ -Toluylsäurechlorid mit Zinkaethyl, siedet bei  $226^\circ$  und wird durch Chromsäure zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

## Nitrile.

Die Nitrile der Benzolreihe, Verbindungen des Benzolkerns mit der Cyangruppe, entstehen analog den Fettnitrilen durch Destillation der Alkalisalze der Benzolsulfosäuren mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (s. S. 576), ferner aus den Ammoniumsalzen und den Amidn der aromatischen Säuren mittelst  $P_2O_5$  oder  $PCl_5$  (vergl. S. 295).

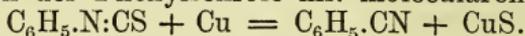
In den halogen-substituirten Benzolsulfosäuren werden beim Destilliren mit CNK auch die Halogenatome durch Cyangruppen, unter Bildung von Dicyaniden, ersetzt:



Eine directe Ersetzung der Halogene in den Benzolkohlenwasserstoffen findet nur ausnahmsweise statt, so beim Ueberleiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf  $300^\circ$ , wobei Cyanbenzol gebildet wird.

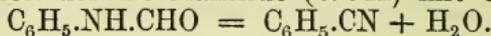
Den Benzol-nitrilen eigenthümliche Bildungsweisen sind:

1) Erhitzen der Phenylsenföle mit molecularem Kupfer:



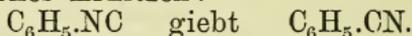
Die Senföle können leicht aus den Anilinen gewonnen werden, und findet so eine successive Umwandlung der Aniline in Nitrile und Säuren statt.

2) Destillation der Formanilide (S. 542) mit conc. Salzsäure:



Beide Reactionen geben nur eine geringe Ausbeute.

3) Umwandlung der isomeren Isonitrile oder Carbylamine (S. 545) durch starkes Erhitzen:



Die Benzonitrile sind den Nitrilen der Fettsäuren ganz ähnlich und bilden namentlich, wie diese, durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren, die ihnen entsprechenden aromatischen Säuren.

Benzonitril  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$ , Cyanbenzol, wird am besten aus Benzolsulfosäure gewonnen und bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel, das bei  $191^\circ$  siedet; sp. Gew. 1,023 bei  $0^\circ$ . Gleich allen Nitrilen vereinigt es sich mit den Halogenen, Halogenwasserstoffen und mit Wasserstoff. Durch Alkalien und Säuren wird es zu Benzoësäure verseift.

Substituirte Benzonitrile sind aus den substituirten Benzaminen erhalten worden. Beim Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich Metanitrobenzonitril  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CN}$ , das bei  $117^\circ$  schmelzende farblose Nadeln bildet.

Das isomere Phenylcarbylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC}$ , Isonitril, ist schon S. 545 erwähnt.

Cyantoluole  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ , Tolunitrile. Alle drei Isomere entstehen aus den entsprechenden drei Toluidinen durch Umwandlung in die Senföle und Erhitzen mit Kupfer (s. oben); Ortho- und Paracyantoluol sind ferner aus den Toluolsulfosäuren erhalten worden. Der Orthokörper bildet eine bei  $204^\circ$  siedende Flüssig-

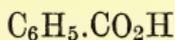
keit; der Metakörper ist noch nicht rein erhalten worden; der Parakörper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 218°. Durch Verseifen geben sie die entsprechenden Toluylsäuren.

Isomer mit den Cyantoluolen ist das Benzylecyanid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ . Es bildet den Hauptbestandtheil des Oels der Capuziner- und Brunnenkresse (*lepidium sativum*) und wird künstlich aus Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  mit Cyankalium erhalten. Eine bei 229° siedende Flüssigkeit; giebt durch Verseifen Alphetoluylsäure.

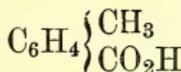
Dicyanbenzole  $C_6H_4(CN)_2$  entstehen aus den 3 Brombenzolsulfosäuren und aus den Benzoldisulfosäuren mittelst Cyankalium. Der Metakörper (auch aus Isophtalsäureamid erhalten) schmilzt bei 156°, der Parakörper bei 220°; ersterer bildet Isophtalsäure, letzterer Terephtalsäure.

### S ä u r e n .

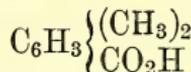
Durch Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolen durch Carboxyle deriviren die sog. aromatischen Säuren:



Benzoësäure



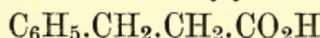
Toluylsäuren



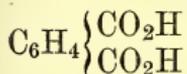
Xylylsäuren



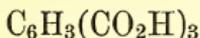
Alphetoluylsäure oder  
Phenyllessigsäure



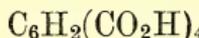
Hydrozimmtsäure oder  
 $\beta$ -Phenylpropionsäure



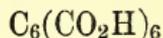
Benzoldicarbon.



Benzoltricarbon.



Benzoltetracarbon.



Mellithsäure.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der aromatischen Säuren sind folgende:

1) Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe mittelst Chromsäuremischung (vergl. S. 197), Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure. Hierbei werden durch Chromsäure die Seitengruppen direct zu  $CO_2H$  verbrannt; die Kohlenwasserstoffe  $C_6H_5 \cdot CH_3$ ,  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot C_3H_7$  etc. geben alle Benzoësäure  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ . Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure dagegen gelingt es zuweilen nur das äusserste Kohlenstoffatom der Seitengruppe zu oxydiren. Enthalten die Kohlenwasserstoffe mehrere Seitengruppen, so werden durch Chromsäure meist alle direct zu  $CO_2H$  verbrannt. So entstehen aus den Xylole  $C_6H_4(CH_3)_2$  Dicarbonensäuren  $C_6H_4(CO_2H)_2$ . Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure

entstehen dagegen zunächst Monocarbonsäuren, wie  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ ; durch Kaliumpermanganat entstehen Mono- und Dicarbonsäuren.

Von den Benzolen mit zwei Seitenketten (wie die Xylole und Toluylsäuren) werden durch Chromsäurelösung nur die Para- und Metaderivate (erstere leichter als letztere) zu Säuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig zerstört werden. Dagegen lassen sich mittelst Salpetersäure, oder besser mittelst Kaliumpermanganat, alle (auch die Orthoderivate) zu den entsprechenden Säuren oxydiren. In gleicher Weise verhalten sich die Halogentoluole (S. 521), die Nitrotoluole (S. 527) und Toluol-sulfosäuren (S. 580). Aehnlich zeigt sich auch bei den Benzolen mit 2 Alkylen, dass durch Eintritt einer negativen Gruppe die Oxydirbarkeit durch Chromsäure des in der Orthostellung befindlichen Alkyls behindert wird (Ber. II, 226 u. 368).

In den homologen Phenolen ist die Oxydirbarkeit der Alkyle mittelst aller drei Oxydationsmittel durch die OH-Gruppe völlig verhindert, und zwar in allen Isomeren; sie findet eigenthümlicher Weise aber statt, wenn der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder Säureradicale ersetzt ist (vgl. S. 599).

Bei den Derivaten mit 2 verschiedenen Alkylen (wie Cymol  $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ ), wird durch Salpetersäure und Chromsäure zunächst das höhere Alkyl angegriffen, während im Organismus und durch  $CrO_2Cl_2$  die Methylgruppe oxydirt wird (vgl. S. 618). Durch Chamäleon findet zunächst eine Hydroxylierung der Propylgruppe, häufig unter Umlagerung statt (vgl. S. 330 u. Ber. 14, 1135).

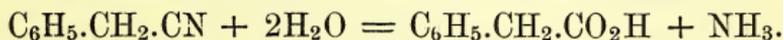
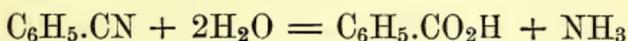
Zur Oxydation der Benzole mittelst Chromsäure nimmt man gewöhnlich ein Gemenge von  $Cr_2O_7K_2$  (2 Th.) mit Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt ist, und zwar in der zur Oxydation berechneten Menge ( $Cr_2O_7K_2$  giebt 3 O und oxydirt 1  $CH_3$ ). Die Mischung wird in einem Kölbchen, das mit einer langen aufgerichteten Glasröhre versehen ist, längere Zeit gekocht, bis alle Chromsäure reducirt und die Lösung rein grün geworden ist. Das Product wird mit Wasser verdünnt und die feste Säure abfiltrirt und durch Lösen in Soda etc. gereinigt. Lösliche Säuren schüttelt man mit Aether aus; flüchtige destillirt man mit Wasserdampf ab.

Zur Oxydation mittelst Salpetersäure nimmt man gewöhnlich mit 3 Th. Wasser verdünnte Salpetersäure und kocht mit aufwärts gerichtetem Kühler längere Zeit (2—3 Tage). Um die hierbei fast stets zugleich gebildeten Nitrosäuren abzuscheiden, erwärmt man die erhaltene rohe Säure mit Zinn und conc. Salzsäure; hierdurch werden die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt, die sich in Salzsäure lösen.

Die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat findet häufig schon bei gew. Temperatur statt. Man schüttelt die Substanz oder (bei Säuren) ihre alkalische Lösung mit etwas überschüssiger Chamäleonlösung; es scheidet sich Mangandioxydhydrat aus, während das Kaliumsalz der gebildeten Säure sich in Lösung befindet.

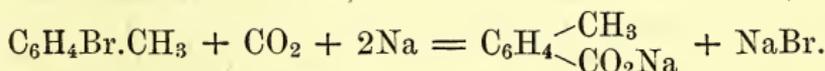
2) Oxydation der aromatischen Aldehyde und Alkohole.

3) Umwandlung der Nitrile (S. 628) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (vergl. S. 203).

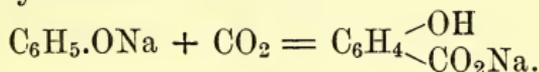


Aus den Oxycyaniden (welche aus den Aldehyden und Ketonen mit CNH gewonnen werden, vgl. S. 185) entstehen in gleicher Weise mittelst Salzsäure Oxysäuren (vgl. S. 331). Hierbei werden zuweilen zunächst gechlorte Säuren gebildet, welche man durch Kochen mit Alkalien in die Oxysäuren überführt (vgl. Mandelsäure).

4) Einwirkung von Natrium und  $\text{CO}_2$  auf Monobrombenzole — Kekulé:

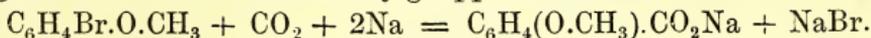


Die Phenole reagiren direct mit  $\text{CO}_2$  und Natrium unter Bildung von Oxysäuren — Kolbe:

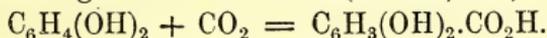


Anstatt auf die freien Phenole mit Natrium und Kohlensäure einzuwirken, erhitzt man besser die trockenen Alkalisalze der Phenole im  $\text{CO}_2$ -Strom (vgl. Salicylsäure).

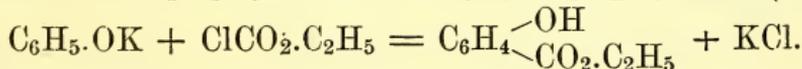
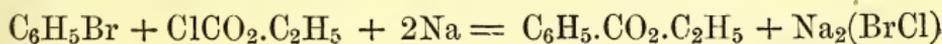
Bei den substituirten Phenolen (deren Aethern) wird das Halogenatom durch die Carboxylgruppe ersetzt:



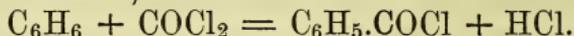
Aus den Dioxyphenolen der Metareihe (Resorcin, Orcin) können Dioxysäuren schon durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf  $110^\circ$  gewonnen werden (Ber. 13, 930):



5) Eine ähnliche Reaction besteht in der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureestern auf Phenole und bromirte Kohlenwasserstoffe — Würtz:

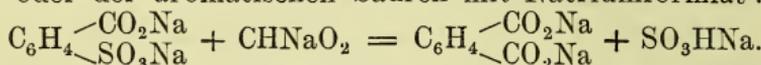


6) Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Benzole bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  (vgl. S. 507); es entstehen hierbei zunächst Säurechloride, welche weiter in Benzoketone übergehen:

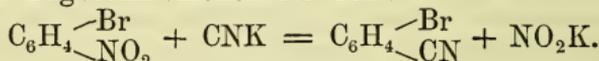


In gleicher Weise wirken Chlorkohlenoxyd und Chloroxalsäureester schon direct auf Dimethylanilin ein (vgl. S. 539).

7) Schmelzen der Salze von Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe oder der aromatischen Säuren mit Natriumformiat:



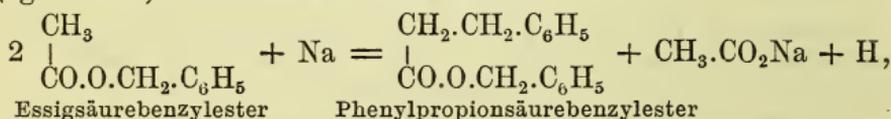
8) Erhitzen von Halogennitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mit CNK in zugeschmolzenen Röhren:



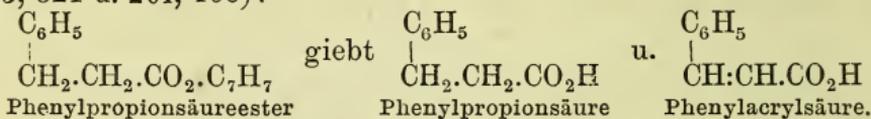
Das Nitril geht zugleich in die Säure über. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung im Benzolkern ein (Ber. 8, 1418).

9) Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester und Zersetzen der zunächst gebildeten Ketonsäureester mit Alkalien (vgl. S. 265). In ähnlicher Weise entsteht aus Natriummalonsäureestern Benzylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , welche durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  Benzylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  bildet (vgl. S. 204).

10) Einwirkung von Natrium auf die Benzylester der Fettsäuren, wobei, ähnlich wie bei den Alkylestern der Essigsäure (vgl. S. 264) zunächst Ester entstehen:

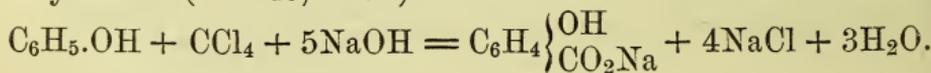


welche weiter gesättigte und ungesättigte Säuren bilden (Ann. 193, 321 u. 201, 166):



Aehnlich entstehen aus Propionsäurebenzylester Phenylbuttersäure und Phenylcrotonsäure.

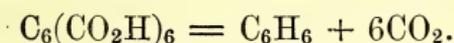
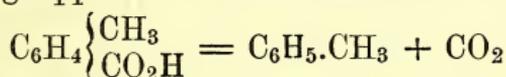
11) Eine sehr allgemeine und bequeme Bildungsweise von *Oxysäuren* besteht in der Einwirkung von  $\text{CCl}_4$  und Alkalilauge auf Phenole, substituirte Phenole, wie auch auf Oxysäuren (Ber. 10, 2185):



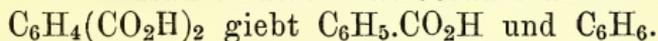
Die Reaction ist ganz analog der Einwirkung von Chloroform auf die Phenole (vergl. S. 618).

Natürlich gebildet finden sich aromatische Säuren, theils in freiem Zustande, theils in Form von Verbindungen, in vielen Harzen und Balsamen, und im Thierorganismus (Hippursäure, Tyrosin).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxylgruppen in Kohlenwasserstoffe verwandelt:



Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylgruppen; so entsteht aus Phtalsäure zuerst Benzoësäure und dann Benzol:



Der Wasserstoff des Benzolkerns kann in den Säuren, ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  etc. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden ganz entsprechende Derivate.

### Einbasische Säuren.

Benzoësäure  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  findet sich in freiem Zustande in einigen Harzen, namentlich im Benzoëharz (von *Styrax benzoïn*); als Hippursäure findet sie sich im Harn der Herbivoren. Ausser nach den allgemeinen synthetischen Methoden entsteht sie auch aus Benzotrichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$  beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$  oder beim Mengen mit Schwefelsäure; ferner durch Kochen von Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  mit etwas verdünnter Salpetersäure.

*Gewinnung.* Benzoëharz wird aus einem eisernen Kessel sublimirt, der mit einem Papierconus bedeckt ist. Oder man kocht das zerstoßene Harz mit Kalkmilch, fügt zu der filtrirten Lösung des Kalksalzes etwas Chlorkalk (zur Entfärbung der Farbstoffe) und fällt die Benzoësäure mit Salzsäure. Vortheilhafter gewinnt man die Benzoësäure aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll, S. 636). Man kocht letztere mit 4 Th. conc. Salzsäure, etwa eine Stunde lang, und filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab. Aus der Phtalsäure gewinnt man die Benzoësäure, durch Erhitzen des Kalksalzes mit 1 Mol. Calciumhydrat auf 300—350° (siehe oben).

Die Benzoësäure krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 120° und destillirt bei 250°. Sie ist leicht flüchtig und geht mit Wasserdämpfen leicht über. In kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 600 Th.), löst sie sich leicht in heissem Wasser. Die Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen, zu Husten reizenden Geruch.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und CO<sub>2</sub>; bei überschüssigem Kalk entsteht zugleich etwas Benzophenon. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Benzaldehyd, Hydrobenzoïn und Hydrobenzoësäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd.

Das Kaliumsalz 2C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Das Calciumsalz (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 3H<sub>2</sub>O bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Das Silbersalz C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>AgO<sub>2</sub> krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen.

Die *Ester* der Benzoësäure werden, wie die aller anderen aromatischen Säuren, durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure erhalten und bilden aromatisch riechende Flüssigkeiten. Der Methylester C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> siedet bei 199°; der Aethylester bei 213°, der Amylester bei 261°. Der Isopropylester siedet gegen 218° und zerfällt in Benzoësäure und Propylen. Der Benzylester C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, findet sich im Peru- und Tolubalsam \*) und wird durch Einwirkung von

---

\*) Der Peru- und Tolubalsam sind dicke gelbbraune Flüssigkeiten, die aus der Rinde von Myroxylonarten gewonnen werden. Ausser Harzen und etwas freier Benzoësäure und Zimmtsäure, enthalten sie noch Benzoësäure- und Zimmtsäure-benzylester (Cinnameïn).

Benzoylchlorid auf Benzylalkohol erhalten, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $20^{\circ}$  und siedet bei  $345^{\circ}$ . Der Phenylester  $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$ , aus Benzoylchlorid und Phenol, schmilzt bei  $66^{\circ}$ .

Benzoylchlorid  $C_6H_5.COCl$  entsteht durch Destillation von Benzoësäure mit  $PCl_5$  und durch Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd. Ein stechend riechendes Oel, das bei  $199^{\circ}$  siedet und sich mit Wasser langsam zu Benzoësäure umsetzt. Mit überschüssigem  $PCl_5$  bildet es Benzotrichlorid  $C_6H_5.CCl_3$ . Benzoylbromid, aus Benzoësäure mit  $PBr_3$ , siedet bei  $217-220^{\circ}$ .

Benzoylcyanid  $C_6H_5.CO.CN$  entsteht durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyankalium oder Cyanquecksilber, krystallisirt in grossen Tafeln, die bei  $34^{\circ}$  schmelzen und bei  $208^{\circ}$  siedend. Beim Kochen mit Alkalien wird es in Benzoësäure und CNK zerlegt; mit conc. Salzsäure entsteht Benzoylcarbonsäure.

Benzoësäureanhydrid  $(C_7H_5O)_2O$  wird durch Erhitzen auf  $130^{\circ}$  von trockenem benzoësäurem Natrium (6 Th.) mit  $PCl_5O$  (1 Th.) gewonnen. Bildet in Wasser unlösliche Prismen, schmilzt bei  $42^{\circ}$  und siedet bei  $360^{\circ}$  (i. D.). Beim Kochen mit Wasser bildet es Benzoësäure. Benzoylhyperoxyd  $(C_7H_5O)_2O_2$  bildet grosse Krystalle, schmilzt bei  $100^{\circ}$  und verpufft.

Thiobenzoësäure  $C_6H_5.CO.SH$  entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei  $24^{\circ}$  und destillirt mit Wasserdämpfen über. Der Aethylester siedet bei  $243^{\circ}$ . An der Luft geht sie in aetherischer Lösung leicht in Benzoyldisulfid  $(C_7H_5O)_2S_2$  über; glänzende Krystalle, die bei  $128^{\circ}$  schmelzen. Benzoylsulfid  $(C_7H_5O)_2S$  entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Thiobenzoësäure. Krystallisirt aus Aether in grossen Prismen, schmilzt bei  $48^{\circ}$  und zersetzt sich beim Destilliren.

Dithiobenzoësäure  $C_6H_5.CS.SH$  entsteht beim Kochen von  $C_6H_5.CCl_3$  mit alkoholischem Schwefelkalium,  $C_7H_5Cl_3 + 2K_2S = C_7H_5S_2K + 3KCl$ . Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das Bleisalz krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rothen Nadeln.

Benzamid  $C_6H_5.CO.NH_2$  entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureester auf wässriges Ammoniak und wird am besten durch Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium auf  $170^{\circ}$  gewonnen. Krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei  $128^{\circ}$  und siedet gegen  $288^{\circ}$ . In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit HCl zu  $C_7H_7.ON.HCl$ . Beim Kochen mit Quecksilberoxyd entsteht die krystallinische Verbindung  $C_6H_5.CO.NHg$ . Dibenzamid  $(C_7H_5O)_2NH$  entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzotrinitril. Schmilzt bei  $148^{\circ}$  und löst sich in Natronlauge zu dem Salze  $(C_7H_5O)_2N.Na$ .

Durch Mengen von Anilin mit Benzoylchlorid entsteht Phenylbenzamid  $C_7H_5O.NH.C_6H_5$ , Benzoylanilid, das bei  $158^{\circ}$  schmilzt.

Hippursäure, Benzoylglycocoll  $C_9H_9NO_3 = CH_2 \left\{ \begin{array}{l} NH.C_7H_5O \\ CO_2H \end{array} \right.$

findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, zuweilen auch im Menschenharn; Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol und andere aromatische Substanzen scheiden sich, innerlich eingenommen, als Hippursäure aus. Künstlich entsteht die Hippursäure durch Erhitzen von Benzamid mit Monochloressigsäure:

$C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H + HCl$   
und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber.

Zur Gewinnung kocht man Pferdeharn mit Kalkmilch, filtrirt, concentrirt die Lösung und fällt mit Salzsäure. Zur Reinigung erwärmt man die rohe Säure mit Chlorwasser; oder man löst sie in verdünnter Natronlauge, fügt unterchlorigsäures Natron hinzu, kocht bis zur Entfärbung, und fällt dann die erkaltete Lösung mit Salzsäure.

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen und löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Sie schmilzt bei  $187^\circ$  und zersetzt sich gegen  $240^\circ$  in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure.

Ihr Silbersalz  $C_9H_8AgNO_3$  krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln. Der Aethylester ist krystallinisch, schmilzt bei  $60^\circ$  und zersetzt sich beim Destilliren.

Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll. Durch salpetrige Säure wird sie in Benzoylglycolsäure  $CH_2 \left\{ \begin{array}{l} O.C_7H_5O \\ CO_2H \end{array} \right.$  verwandelt, welche in feinen Prismen krystallisirt. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, ist einbasisch und bildet leicht lösliche Salze.

Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure entstehen chlorirte Hippursäuren. Nitrohippursäure  $C_9H_8(NO_2)NO_3$  entsteht beim Eintragen von Hippursäure in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure. Krystallisirt in glänzenden Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und schmilzt gegen  $150^\circ$ . Beim Kochen mit Säuren zerfällt sie in Glycocoll und Meta-nitrobenzoësäure (vgl. S. 639).

Mengt man die kalten Lösungen aequiv. Mengen von HCl-Meta-amidobenzoësäure mit Kaliumcyanat, so krystallisirt Uramidobenzoësäure  $C_8H_8N_2O_3 = CO \left\{ \begin{array}{l} NH.C_6H_4.CO_2H \\ NH_2 \end{array} \right.$  aus (vgl. S. 379). Dieselbe entsteht ferner durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Meta-amidobenzoësäure. Sie krystallisirt mit  $1H_2O$

in kleinen Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  zerfällt sie in  $H_2O$  und Benzoylharnstoff  $CO \begin{array}{l} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CO \\ \text{NH} \end{array}$ , das dem Hydantoïn entspricht. Mit Kalilauge gekocht zerfällt die Uramidobenzoësäure in Amidobenzoësäure,  $CO_2$  und Ammoniak.

### Substituirte Benzoësäuren.

Substituirte Benzoësäuren entstehen durch directe Substitution von Benzoësäure oder durch Oxydation von substituirten Toluolen. Die Einwirkung der Halogene (oder von Salzsäure und chlorsaurem Kalium, von Chlorkalklösung und von Antimonchlorid) auf Benzoësäure (und andere aromatische Säuren) findet schwieriger statt als auf die Kohlenwasserstoffe, und entstehen hierbei fast ausschliesslich Monosubstitutionsproducte der *Metareihe* (v. S. 526). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht zugleich in geringerer Menge das Orthoderivat. Die monosubstituirten Toluole der Meta- und Parareihe werden durch Chromsäuremischung leicht zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren oxydirt, während die Orthoderivate nur schwierig angegriffen und dann völlig zerstört werden (v. S. 630). Dagegen können durch verdünnte Salpetersäure oder übermangansaures Kali auch die Orthoderivate zu den entsprechenden Benzoësäuren oxydirt werden. So sind aus (1, 2)-Brom-, Jod- und Nitrotoluol (1, 2)-Brom-, Jod- und Nitrobenzoësäure erhalten worden. Ferner können substituirte Benzoësäuren aus den Oxyssäuren mittelst  $PCl_5$ , und aus den Amidobenzoësäuren (durch Ersetzung der Amidogruppe durch Halogene) erhalten werden. Auch durch Erhitzen von Halogennitrobenzolen mit Cyankalium (v. S. 632) entstehen substituirte Benzoësäuren. Die Orthoderivate schmelzen am niedrigsten, sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, wodurch sie von den Meta- und Paraderivaten meist leicht zu trennen sind. Beim Schmelzen mit KOH bilden sie die entsprechenden Oxyssäuren.

**Monochlorbenzoësäure**  $C_6H_4Cl.CO_2H$ . Die *Orthoverbindung* (1, 2), früher Chlorsalylsäure genannt, entsteht aus Salicylsäure  $C_6H_4(OH).CO_2H$  durch Einwirkung von  $PCl_5$ ; das zunächst gebildete Chlorid  $C_6H_4Cl.COCl$  (bei  $240^{\circ}$  siedend) wird durch kochendes Wasser

zerlegt. Sublimirt in Nadeln, die bei  $137^{\circ}$  schmelzen (unter Wasser schmelzen sie schon unter  $100^{\circ}$ ). Sie entsteht auch aus (1, 3)-Chlornitrobenzol durch Einwirkung von Cyankalium. *Meta-chlorbenzoësäure* (1, 3) entsteht durch Oxydation von (1, 3)-Chlortoluol, und aus Benzoësäure beim Kochen mit Salzsäure und  $\text{ClO}_3\text{K}$ , mit  $\text{HCl}$  und  $\text{MnO}_2$ , mit Chlorkalklösung oder mit  $\text{SbCl}_5$ ; ferner aus Chlorhippursäure, und aus (1, 4)-Chlornitrobenzol mittelst Cyankalium. Sie sublimirt in flachen Nadeln und schmilzt bei  $153^{\circ}$ . *Parachlorbenzoësäure* (1, 4), auch Chlordracylsäure genannt, aus (1,4)-Chlortoluol, sublimirt in Schuppen und schmilzt bei  $240^{\circ}$ .

**Monobrombenzoësäuren**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CO}_2\text{H}$ . Die *Orthosäure*, aus Orthobromtoluol (mittelst Salpetersäure) und aus Orthoamidobenzoësäure (durch Erhitzen des Perbromides der Diazoverbindung mit Alkohol), sublimirt in Nadeln und schmilzt bei  $147\text{--}148^{\circ}$ ; ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die *gew. Metabrombenzoësäure*, aus (1, 3)-Bromtoluol und durch Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf  $120\text{--}130^{\circ}$  (neben etwas 1, 2-Brombenzoësäure) entstehend, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei  $155^{\circ}$ . (1, 4)-Brombenzoësäure aus Parabromtoluol ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $251^{\circ}$ .

**Monojodbenzoësäuren**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J.CO}_2\text{H}$ . Die *Orthosäure*, aus Orthojodtoluol (mittelst Salpetersäure), aus Orthoamidobenzoësäure (durch Zersetzen der Diazoverbindung mit HJ-Säure) bildet Nadeln und schmilzt bei  $159^{\circ}$ . Giebt mit Kali geschmolzen Salicylsäure. *Metajodbenzoësäure* (1, 3), aus Metajodtoluol und aus Metaamidobenzoësäure, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei  $187^{\circ}$ ; mit Kali geschmolzen bildet sie (1,3)-Oxybenzoësäure. *Parajodbenzoësäure* (1, 4), aus Parajodtoluol und aus Paraamidobenzoësäure, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, sublimirt in Schuppen und schmilzt gegen  $267^{\circ}$ ; giebt mit Kali geschmolzen Paraoxybenzoësäure.

**Fluorbenzoësäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F.CO}_2\text{H}$  entsteht durch Einwirkung von Flusssäure auf Diazoamidobenzoësäure, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei  $182^{\circ}$  und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

### Nitrobenzoësäuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CO}_2\text{H}$ .

Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich Metanitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge auch die Ortho- (20 %) und Parasäure (1,8 %).

Zur Darstellung fügt man zu einem Gemenge von geschmolzener und gepulverter Benzoësäure (1 Th.) mit Salpeter (2 Th.) allmählich Schwefelsäure (4 Th.), erwärmt die Masse bis zum Schmelzen und giesst die geschmolzenen Säuren vom Kaliumsulfat ab. Zur Trennung führt man die Säuren in die Baryumsalze über und krystallisirt; das Baryumsalz der Metasäure ist sehr schwer löslich

(Ann. 193, 202). Beim Nitriren von Zimmtsäure entstehen Para- und Ortho-nitrozimmtsäure, aus welchen durch Oxydation die entsprechenden Nitrobenzoësäuren erhalten werden können. Beim Nitriren von Hippursäure entsteht eine Nitrohippursäure, welche Metanitrobenzoësäure giebt. Ferner erhält man die Nitrobenzoësäuren durch Oxydation der Nitrotoluole (s. S. 637).

(1, 2)-Nitrobenzoësäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $147^{\circ}$  und löst sich in 164 Th. Wasser von  $16^{\circ}$ . Die gew. (1, 3)-Nitrobenzoësäure krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, sublimirt in weissen Nadeln, schmilzt bei  $140\text{--}141^{\circ}$  (nach langsamem Erkalten schmilzt sie bei  $135\text{--}136^{\circ}$ ) und löst sich in 425 Th. Wasser von  $16,5^{\circ}$ . (1, 4)-Nitrobenzoësäure auch durch Oxydation von Paranitrotoluol erhalten, bildet gelbliche Blättchen, schmilzt bei  $240^{\circ}$  und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Beim Nitriren von (1, 3)-Brombenzoësäure entstehen zwei Nitrobrombenzoësäuren, eine bei  $248^{\circ}$ , die andere in Wasser leichter lösliche bei  $141^{\circ}$  schmelzend. In beiden ist die Nitrogruppe in der Orthostellung enthalten und geben daher beide durch Reduction (1, 2) = (1, 6)-Amidobenzoësäure (vgl. S. 502).

Dinitrobenzoësäuren  $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$ . (1, 2, 4 —  $CO_2H$  in 1) entsteht durch Oxydation von  $\alpha$ -Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure und bildet lange Prismen, die bei  $179^{\circ}$  schmelzen. Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe direct (1, 3)-Diamidobenzol.

Durch Nitriren von (1, 3)-Nitrobenzoësäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht die *symm. Dinitrobenzoësäure* (1, 3, 5) welche auch durch Oxydation von *symm.* Dinitrotoluol erhalten wird. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen quadratischen Tafeln und schmilzt bei  $204\text{--}205^{\circ}$ . Durch Reduction bildet sie eine Diamidobenzoësäure, welche beim Destilliren mit Baryt (1, 3)-Diamidobenzol giebt.

Durch Nitriren von (1, 2)-Nitrobenzoësäure entstehen 3 *Dinitrobenzoësäuren*: (1, 2, 6), (1, 2, 5) und (1, 2, 4) — letztere ist identisch mit der aus  $\alpha$ -Dinitrotoluol entstehenden. Erstere schmilzt bei  $202^{\circ}$  und zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und (1, 3)-Dinitrobenzol. Die zweite schmilzt bei  $177^{\circ}$  und giebt durch Reduction eine Diamidobenzoësäure, welche mit Baryt destillirt (1, 4)-Diamidobenzol bildet (vgl. die Diamidobenzoësäuren).

#### Amidobenzoësäuren $C_6H_4(NH_2).CO_2H$ .

Dieselben entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäuren mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung; in letzterem Falle fällt man aus der filtrirten Lösung die Amidosäure durch Essigsäure. Ferner können sie auch aus den Acetyl-

toluidinen durch Oxydation erhalten werden (v. S. 554). Dimethylirte Amidosäuren werden durch Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  auf Dimethylaniline erhalten (S. 632); ferner durch Methylierung der Säuren beim Erhitzen mit Alkyljodiden, Alkohol und Aetzkali. Aehnlich dem Glycocoll bilden die Amidobenzoësäuren mit Säuren und Basen krystallinische Salze.

*Ortho-amidobenzoësäure* (1, 2) entsteht auch aus den 2 Nitro-metabrombenzoësäuren (S. 639) durch Reduction und Einwirkung von Natriumamalgam und ist zuerst aus dem Indigo erhalten worden, daher Anthranilsäure genannt.

Man gewinnt sie durch Oxydation von Indigo beim Kochen mit  $\text{MnO}_2$  und Natronlauge, oder leichter durch Reduction von Orthonitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. Ferner durch Oxydation von Acetylorthotoluidin mit Chamäleon und Kochen mit Salzsäure.

Bemerkenswerth ist die Bildung von Dibromanthranilsäure beim Bromiren von siedendem Orthonitrotoluol (S. 527).

Die Anthranilsäure sublimirt in langen Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei  $144^\circ$  und zersetzt sich bei raschem Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Anilin. Durch salpetrige Säure wird sie in wässriger Lösung in Salicylsäure verwandelt.

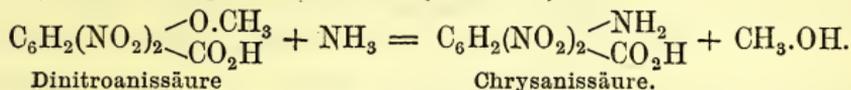
*Meta-amidobenzoësäure* (1, 3), aus Meta-nitrobenzoësäure bildet feine zu Warzen gruppirte Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei  $173\text{--}174^\circ$ . Sie reagirt sauer und bildet Salze mit Säuren und Basen. Der Aethylester, durch Reduction von Nitrobenzoësäureester erhalten, bildet ein dickes Oel. Durch salpetrige Säure wird sie in wässriger Lösung in gew. Oxybenzoësäure übergeführt.

*Para-amidobenzoësäure*, aus Paranitrobenzoësäure und aus Paratoluidin, krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei  $186\text{--}187^\circ$ . Durch salpetrige Säure wird sie in Para-oxybenzoësäure verwandelt.

Die Amidobenzoësäuren geben ganz ähnlich wie die Aniline (v. S. 573) mittelst der Diazoverbindungen Hydrazinbenzoësäuren

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH.NH}_2 \end{matrix}$ , von denen die Orthoverbindung (aus Anthranilsäure) beim Erhitzen auf  $230^\circ$  das innere Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH.NH} \end{matrix} >$  bildet, während die Anthranilsäure nicht zur Anhydridbildung befähigt ist (v. Ber. 14, 478).

Dinitro-paraamidobenzoësäure  $C_6H_2(NO_2)_2$   $\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ , Chrysanissäure, entsteht aus Dinitroanissäure und Dinitro-aethylparaoxybenzoësäure beim Erwärmen mit wässrigem Ammoniak, wobei die Gruppe  $O.CH_3$  durch  $NH_2$  ersetzt wird (v. S. 531):



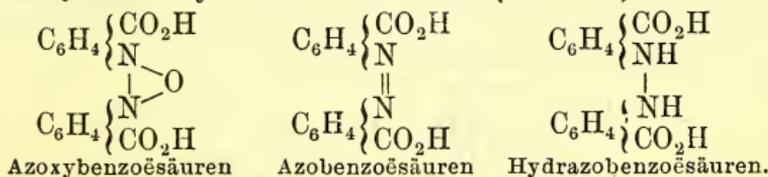
Die Chrysanissäure krystallisirt in glänzenden goldgelben Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei  $259^\circ$  und sublimirt.

Diamidobenzoësäuren  $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$ . Alle 6 möglichen Isomeren sind nach verschiedenen Methoden dargestellt worden. Drei derselben geben durch Abspaltung von  $CO_2$  Meta-diamidobenzol  $C_6H_4(NH_2)_2$  (1, 3), aus zwei anderen entsteht Ortho- und aus einer Para-diamidobenzol, — woraus die Structur der drei Diamidbenzole mit Sicherheit entschlossen ist (v. S. 503).

Eine Triamidobenzoësäure  $C_6H_2(NH_2)_3.CO_2H$  (1, 3, 4, 5 —  $CO_2H$  in 1) ist aus Dinitroparaamidobenzoësäure erhalten worden. Beim Destilliren zerfällt sie in  $CO_2$  und Triamidobenzol.

### Azobenzoësäuren.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Mononitrobenzoësäuren entstehen (ganz ähnlich wie aus den Nitrobenzolen) Azo-, Azoxy- und Hydrazo-benzoësäuren (v. S. 566):

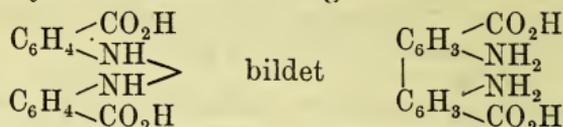


Meta-azobenzoësäure  $C_{14}H_{10}N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  wird durch Salzsäure als gelbes amorphes Pulver gefällt und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether nur schwierig. Beim Destilliren erleidet sie Zersetzung. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet krystallinische gelbe Salze und Aether. Beim Destilliren des Kupfersalzes entsteht Azobenzol; das Kalksalz giebt Azophenylen  $C_{12}H_8N_2$ . Para-azobenzoësäure bildet ein röthliches amorphes Pulver.

Azoxybenzoësäure  $C_{14}H_{10}N_2O_5$  (1, 3) entsteht durch Kochen der alkoholischen Lösung von Metanitrobenzoësäure mit Kalihydrat, und wird durch Salzsäure in gelblichen krystallinischen Flocken gefällt. Sie ist zweibasisch.

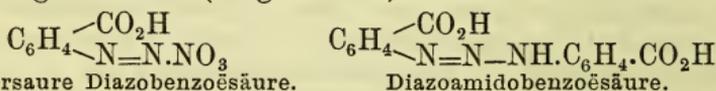
Hydrazobenzoësäure  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  (1, 3) entsteht, wenn man zu der kochenden Lösung der Azobenzoësäure in Natronlauge Eisen- vitriol hinzufügt. Aus der filtrirten Lösung wird sie durch Salzsäure in gelblichen Flocken gefällt. In heissem Alkohol ist sie nur sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung ihrer Salze absorbirt

Sauerstoff und verwandelt sich in Azobenzoësäure. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in die isomere, vom Diphenyl derivirende, Diamidodiphenyldicarbonsäure übergeführt:

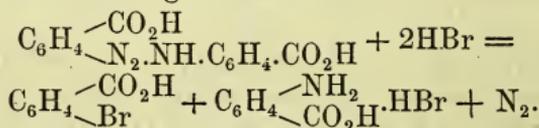


ähnlich wie Hydrazobenzol Benzidin bildet (v. S. 570). Letztere Säure zerfällt beim Destilliren mit Baryt in Benzidin und  $\text{CO}_2$ .

**Diazoverbindungen.** Die aromatischen Amidosäuren können ganz ähnlich den Anilinen Diazo- und Diazoamidoverbindungen bilden (vergl. S. 561):



Die Diazoverbindungen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amidosäuren in wässriger oder alkoholischer Lösung und erleiden ganz ähnliche Umwandlungen wie die andern Diazoverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung der freien Amidosäuren, so scheiden sich schwer lösliche Diazoamidosäuren aus. Dieselben entstehen auch durch Mengen der Lösungen der salpetersauren Salze der Diazosäuren mit Amidosäuren. Beim Kochen mit  $\text{HCl}$ -,  $\text{HBr}$ - und  $\text{HJ}$ -Säure zerfallen sie in substituirte Säuren und in die Amidosäuren, welche als Salze gelöst bleiben:



Salpetersaure Diazobenzoësäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{NO}_3$ , aus salpetersaurer (1,3)-Amidobenzoësäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich in farblosen Prismen ab, die beim Erhitzen heftig explodiren. Kalilauge fällt aus der wässrigen Lösung eine gelbe, sehr unbeständige Masse, welche wahrscheinlich die freie Diazobenzoësäure darstellt. Beim Kochen mit Wasser entsteht aus salpetersaurer Diazobenzoësäure (1,3)-Oxybenzoësäure. Bromwasser fällt aus der wässrigen Lösung das Perbromid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Br}_3$  als ein Oel, das zu gelben Prismen erstarrt. Beim Erwärmen mit Alkohol bildet es Metabrombenzoësäure. Wässriges Ammoniak verwandelt das Perbromid in das Diazoimid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{N}$ , das aus Alkohol und Aether in weissen Blättchen krystallisirt; es ist eine Säure und bildet mit Basen Salze (v. S. 565).

Diazo-amidobenzoësäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$  fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Metaamido-

benzoësäure als orangerotes krystallinisches Pulver aus, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Sie ist eine schwache zweibasische Säure; die Salze sind in wässriger Lösung sehr unbeständig. Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie die entsprechenden Halogenbenzoësäuren (siehe oben).

Ortho- und Para-amidobenzoësäure geben ganz entsprechende Diazo- und Diazoamidverbindungen.

Sulfobenzoësäuren  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ SO_3H \end{array} \right.$

Beim längeren Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure oder beim Einleiten von dampfförmigem  $SO_3$  in Benzoësäure entsteht hauptsächlich **Metasulfobenzoësäure** und in geringer Menge **Parasulfobenzoësäure**. Letztere wird leicht durch Oxydation von Paratoluolsulfosäure (S. 530) mittelst Chromsäuremischung erhalten. Beide bilden leicht lösliche Nadeln; erstere ist zerfliesslich. Das Baryumsalz der Parasäure ist in Wasser schwerer löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet die Metasulfobenzoësäure **Metaoxybenzoësäure**; beim Schmelzen mit ameisen-saurem Natron entsteht **Isophtalsäure**.

$\alpha$ -Disulfobenzoësäure  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$  (1, 3, 5) ist durch Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure und  $P_2O_5$  erhalten worden. Beim Destilliren mit CNK entsteht aus ihr **Metadicyanbenzol** (S. 629), welches **Isophtalsäure** bildet. Eine isomere Säure ( $\beta$ ) entsteht durch Oxydation von Toluoldisulfosäure.

### Homologe der Benzoësäure.

Säuren  $C_8H_8O_2$ .

1) Toluylsäuren  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$  Methylbenzoësäuren.

**Orthotoluylsäure** (1, 2) entsteht durch Oxydation von Orthoxylol mit verdünnter Salpetersäure (S. 630) und aus Orthocyantoluol (S. 628); ferner aus Orthojodtoluol durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureester und Natrium. Sie destillirt mit Wasserdämpfen leicht über, löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen feinen Nadeln, die bei  $102,5^\circ$  schmelzen. Das **Kalksalz**  $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$  und das **Baryumsalz**  $(C_8H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$  sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Kohlensäure verbrannt; mit Chamäleonlösung entsteht **Phtalsäure**.

**Metatoluylsäure** (1, 3) entsteht beim Kochen von rohem Xylol mit verdünnter Salpetersäure (v. S. 510) (reines Metaxylol wird erst bei  $130-150^\circ$  oxydirt); sie kann aber nicht völlig von der zugleich

gebildeten Parasäure getrennt werden. Rein erhält man sie aus der Brommetatoluylsäure (siehe unten) durch Einwirkung von Natriumamalgam, durch Erhitzen von Uvitinsäure  $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$  mit Kalk und aus Metacyantoluol. Sie ist in Wasser leichter löslich als die beiden Isomeren und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei  $109-110^\circ$  schmelzen. Destillirt leicht mit Wasserdampf über. Durch Chromsäuremischung wird sie leicht zu Isophtalsäure oxydirt. Ihr Calciumsalz  $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$  ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

Brommetatoluylsäure  $C_8H_7BrO_2$  entsteht aus bei  $45^\circ$  schmelzendem Nitroparabromtoluol durch Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf  $220^\circ$  und verseifen mit Kali (vergl. S. 632).

Para-toluylsäure (1, 4) wird durch Kochen von Paraxylool oder von Cymol mit verdünnter Salpetersäure während einiger Tage erhalten; zur Reinigung von zugleich gebildeten Nitrosäuren behandelt man die rohe Säure mit Zinn und Salzsäure (vergl. S. 630). Sie entsteht ferner aus Parabromtoluol nach der Methode von Kekulé oder von Wurtz (S. 631); ferner aus Paracyantoluol (aus Paratoluidin und aus Paratoluolsulfosäure). Sie krystallisirt aus Alkohol oder heissem Wasser in Nadeln, die bei  $180^\circ$  schmelzen und leicht sublimiren; siedet bei  $275^\circ$  (corr.). Ihr Kaliumsalz  $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$  bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln. Durch Salpetersäure oder Chromsäuremischung wird sie zu Terephtalsäure oxydirt.

2) Phenylessigsäure  $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ , Alpha-toluylsäure; entsteht: aus Benzylcyanid  $C_6H_5.CH_2.CN$  beim Kochen mit Alkalien; durch Erhitzen von Mandelsäure  $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$  mit HJ-Säure; durch Kochen von Vulpinsäure mit Baryt; durch Erhitzen von Brombenzol und Monochloressigsäureester mit Natrium.

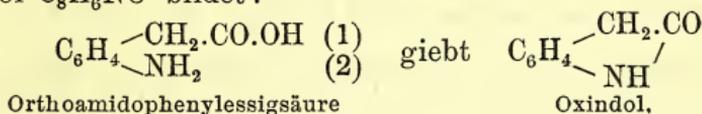
Man gewinnt sie aus Benzylchlorid  $C_6H_5.CH_2Cl$  durch Ueberführung in das Cyanid und Kochen mit Alkalien (Ber. 14, 1645), oder aus Benzaldehyd, in dem man ihn zunächst in Phenylchloroessigsäure  $C_6H_5.CHCl.CO_2H$  überführt (v. Mandelsäure) und letztere dann in ammoniak. Lösung mit Zinkstaub reducirt (Ber. 14, 240).

Die Phenylessigsäure krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen, schmilzt bei  $76,5^\circ$  und siedet bei  $262^\circ$  unzersetzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure.

Beim Chloriren und Bromiren von Phenylessigsäure in der Kälte treten die Halogene in den Benzolrest, und zwar in die Parastellung ein, beim Erhitzen dagegen wird die Seitenkette

substituiert. Die letzteren Monohalogenderivate entstehen auch aus der Mandelsäure  $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$  mit HCl- und HBr-Säure bei  $130-140^\circ$ , und bilden beim Kochen mit Alkalien wieder Mandelsäure. Die Phenylchloroessigsäure  $C_6H_5.CHCl.CO_2H$  wird auch direct aus CNH-Benzaldehyd gewonnen (s. Mandelsäure), krystallisiert in Blättchen und schmilzt bei  $78^\circ$ . Phenylbromessigsäure schmilzt bei  $83-84^\circ$  und giebt durch Einwirkung von CNK auf ihren Ester zwei Diphenylbernsteinsäuren (s. diese).

Beim Lösen von Phenylessigsäure in rauchender Salpetersäure entsteht hauptsächlich Paranitrophenylessigsäure  $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$  (bei  $151^\circ$  schmelzend) neben der Orthosäure, die bei  $137^\circ$  schmilzt und durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (indem die zunächst entstehende Amidosäure sogleich Wasser abspaltet) Oxindol  $C_8H_6NO$  bildet:



### Säuren $C_9H_{10}O_2$ .

1) Dimethylcarbonsäuren  $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ . Von den 6 möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt.

Mesitylensäure besitzt die symmetrische Structur (1, 3, 5), und entsteht aus Mesitylen durch gemässigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Krystallisiert aus Alkohol in grossen Prismen, aus Wasser in Nadeln; schmilzt bei  $166^\circ$  und sublimiert leicht. Das Baryumsalz  $(C_9H_9O_2)_2Ba$  ist in Wasser leicht löslich und bildet grosse, glänzende Prismen. Der Aethylester  $C_9H_9(C_2H_5)O_2$  erstarrt bei  $0^\circ$  und siedet bei  $241^\circ$ . Mit überschüssigem Kalk destilliert bildet die Mesitylensäure Isoxytol. Durch Salpetersäure wird sie weiter zu Uvitinsäure und Trimesinsäure oxydiert.

Durch Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure entstehen Xylylsäure  $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$  (1, 2, 4— $CO_2H$  in 1) und die sog. Paraxylylsäure (1, 3, 4) (vgl. S. 513); beide gehen beim Destillieren mit Wasser über und können mittelst der Kalksalze getrennt werden. Die Xylylsäure ist auch aus Bromisoxytol durch Einwirkung von Na und  $CO_2$  erhalten worden. Sie krystallisiert aus Alkohol in langen Prismen, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt bei  $126^\circ$  und sublimiert leicht. Ihr Calciumsalz  $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$  bildet dicke Prismen und ist in Wasser leichter löslich, als das Salz der Paraxylylsäure. Mit Kalk destilliert bildet sie Isoxytol. Durch Oxydation mit Salpetersäure

geht sie in Xylidinsäure  $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$  über; durch Chromsäuremischung wird sie zu Kohlensäure verbrannt.

Die Paraxylylsäure krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln und schmilzt bei  $163^\circ$ . Das Kalksalz krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  in feinen Nadeln. Mit Kalk destillirt giebt sie Orthoxylol; die beiden Methylgruppen befinden sich daher in ihr in der Orthostellung. Durch Oxydation geht sie in Xylidinsäure über.

2) Die sog. Alphaxylylsäure  $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\right. CO_2H$  (1, 4), der Alphenolylsäure entsprechend, ist aus Tolylycyanid  $C_6H_4(CH_3)CH_2.CN$  (S. 614) erhalten worden. Glänzende Blättchen, die bei  $42^\circ$  schmelzen und in heissem Wasser leicht löslich sind.

3) Aethylbenzoësäuren  $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CO_2H \end{array}\right.$ . Die Parasäure (1, 4) ist durch Oxydation von Para-diaethylbenzol mit Salpetersäure und aus Parabromaethylbenzol  $C_6H_4.Br.C_2H_5$  durch Einwirkung von Na und  $CO_2$  erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Blättchen, schmilzt bei  $110^\circ$  und sublimirt leicht. Durch Oxydation bildet sie Terephtalsäure. Die Orthosäure entsteht durch Reduction von Acetophenoncarbonsäure (S. 650) mit HJ-Säure und schmilzt bei  $62^\circ$ .

4) Phenylpropionsäuren  $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$  sind die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure:

1) Hydrozimmtsäure  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ ,  $\beta$ -Phenylpropionsäure, entsteht: aus Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) mit Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit HJ-Säure (Ber. 13, 1680); aus  $\alpha$ -Chloräthylbenzol  $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$  (S. 511) mittelst des Cyanides; aus Acetessigester und Malonsäureester, und aus Essigsäurebenzylester (v. S. 632); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei  $47^\circ$  und destillirt unzersetzt bei  $280^\circ$ . Durch Chromsäuremischung wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

*Halogensubstituirte* Hydrozimmtsäuren der Formel  $C_6H_5.CHX.CH_2.CO_2H$  entstehen aus Zimmtsäure  $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$  durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren (vgl. S. 216) und durch Einwirkung derselben auf  $\beta$ -Phenylhydracrylsäure  $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ . Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren (indem zunächst  $\beta$ -Oxysäuren entstehen, vgl. S. 335) in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff  $CO_2$  und Styrol  $C_6H_5.CH:CH_2$  gespalten.  $\beta$ -Chlorhydro-

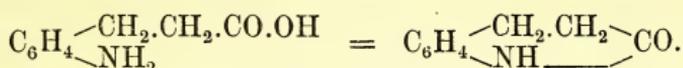
zimmtsäure  $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$  schmilzt bei  $126^\circ$ , die Bromsäure bei  $137^\circ$ , die Jod-säure bei  $120^\circ$ .

$\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ , Zimmtsäurebromid, entsteht durch Bromiren von Hydrozimmtsäure und wird durch Addition von Brom zu Zimmtsäure (in  $CS_2$  gelöst) gewonnen (Ann. 195, 140). Sie krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei  $201^\circ$  und zersetzt sich. Beim Erwärmen mit Soda-lösung wird sie in  $\alpha$ -Bromstyrol  $C_6H_5.CH:CBrH$ ,  $CO_2$  und  $HBr$  gespalten; beim Kochen mit Wasser entsteht zugleich  $\beta$ -Phenylbromhydracrylsäure (S. 658). Ganz ähnlich verhält sich die  $\alpha\beta$ -Dichlorhydrozimmtsäure, welche bei  $163^\circ$  schmilzt.

Durch alkohol. Kalilösung entstehen aus der Dibromhydrozimmtsäure zwei Monobromzimmtsäuren (s. diese).

Ueber Phenylamidopropionsäuren  $C_6H_5.C_2H_3(NH_2).CO_2H$ , von denen eine neben Asparagin in Pflanzenkeimlingen vorkommt, s. Ber. 14, 1785.

Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure entstehen Para- und Ortho-Nitrohydrozimmtsäure  $C_6H_4(NO_2).C_2H_4.CO_2H$ , welche durch Oxydation mit Chromsäuremischung die entsprechenden Nitrobenzoësäuren bilden (S. 640). Die Parasäure schmilzt bei  $163^\circ$  und giebt durch Reduction Paraamidhydrozimmtsäure (bei  $131^\circ$  schmelzend). Die Orthosäure wird leichter aus der Dinitrohydrozimmtsäure erhalten (Ber. 13, 1680), schmilzt bei  $113^\circ$  und giebt durch Reduction, indem die Amidosäure (ähnlich wie die Orthoamidophenylelessigsäure, S. 645) sogleich Wasser abscheidet, Hydrocarbostyryl:



Das sog. Hydrocarbostyryl  $C_9H_9NO$ , in naher Beziehung zum Chinolin  $C_9H_7N$  stehend, schmilzt bei  $160^\circ$  und destillirt unzersetzt.

2) Hydratropasäure  $C_6H_5.CH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ ,  $\alpha$ -Phenylpropionsäure, entsteht aus Atropasäure  $C_9H_8O_2$  durch Einwirkung von Natriumamalgam und ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel, das bei  $265^\circ$  siedet. Durch Chamäleonlösung wird sie, unter Hydroxylierung des tertiären Wasserstoffs zu Atrolactinsäure (S. 658) oxydirt.

Bromhydratropasäuren:



Beide Isomere entstehen durch Addition von  $HBr$  zu Atropasäure  $C_9H_8O_2$ . Die  $\alpha$ -Säure wird auch aus Atrolactinsäure  $C_9H_{10}O_3$  mittelst  $HBr$ -Säure erhalten, schmilzt bei  $93^\circ$  und bildet beim

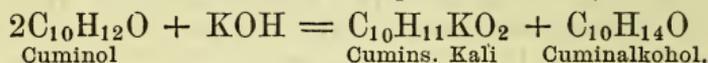
Kochen mit Sodalösung wieder Atrolactinsäure. Die  $\beta$ -Säure schmilzt ebenfalls bei  $93^\circ$  und giebt beim Kochen mit kohlen-sauren Alkalien Tropasäure  $C_9H_{10}O_3$  neben Atropasäure und Styrol. Ganz ähnlich verhalten sich die Chlorhydratropasäuren (Ann. 209, 21).

$\alpha\beta$ -Dibromhydratropasäure  $C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$ , aus Atropasäure und Brom, schmilzt bei  $115^\circ$  und bildet beim Kochen mit Wasser Acetophenon  $C_6H_5.CO.CH_3$ .

S ä u r e n  $C_{10}H_{12}O_2$ .

Durylsäure  $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$  entsteht durch Oxydation von Durol (S. 514) mittelst verdünnter Salpetersäure. Krystallisirt in harten Prismen, die bei  $150^\circ$  schmelzen. Durch weitere Oxydation bildet sie Cumidinsäure.

Cuminsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  (1, 4)-Propylbenzoësäure, entsteht aus Cuminalkohol und Cuminaldehyd durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chamäleonlösung, oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. S. 612);



Ferner wird sie durch Oxydation von gew. Cymol  $C_6H_4(C_3H_7).CH_3$  im Thierorganismus gebildet.

Man gewinnt sie aus Cuminol (Römisch-Kümmelöl) durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser durch Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung (Ber. II, 1790).

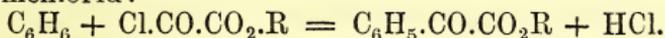
Die Cuminsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei  $116^\circ$  und siedet gegen  $290^\circ$ . Mit Kalk destillirt bildet sie Cumol (Isopropylbenzol). Durch Chromsäure wird sie zu Terephtalsäure, durch Chamäleon zu Oxypropylbenzoësäure  $C_6H_4(C_3H_6.OH).CO_2H$  oxydirt.

Die nahen Beziehungen der Cuminsäure, des Cuminaldehyds und Cuminalkohols zum gew. Cymol  $C_6H_4(CH_3).C_3H_7$  (mit normaler Propylgruppe, S. 514) lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass in den drei ersteren Substanzen ebenfalls die normale Propylgruppe enthalten ist. Alsdann muss bei der Bildung von Cumol  $C_6H_5.C_3H_7$  (mit der Isopropylgruppe) beim Destilliren von Cuminsäure mit Kalk eine Umlagerung von Normalpropyl in Isopropyl (wie eine solche häufig stattfindet, vgl. S. 78) angenommen werden. Die Oxydirbarkeit von Cuminsäure durch Chamäleon zu Oxypropylbenzoësäure (obgleich ihre Propylgruppe kein tertiäres Wasser-

stoffatom enthält, vgl. S. 330) findet eine Analogie im gleichen Verhalten der zwei Cymolsulfosäuren (Ber. 14, 1135). Diesen Schlüssen widerspricht jedoch die Existenz einer Para-normalpropylbenzoësäure, die bei 140° schmilzt (Ber. 11, 2233).

### Ketonsäuren (vgl. S. 260).

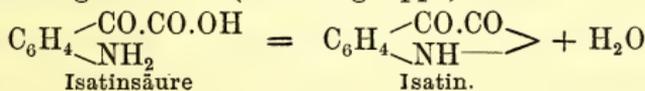
**Benzoylcarbonsäure**  $C_6H_5.CO.CO_2H$ , Phenylglyoxyssäure, entsteht aus Benzoylcyamid  $C_6H_5.CO.CN$  durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei gew. Temperatur; ferner aus Benzoylcarbinol, Styrolenalkohol (S. 615) und Mandelsäure durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Ihre Ester entstehen auch durch Einwirkung von Chloroxalsäure-aethylester auf Quecksilberdiphenyl  $(C_6H_5)_2Hg$  und des Amylesters auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



Die Benzoylcarbonsäure wird aus ihren Salzen als Oel abgeschieden, das über Schwefelsäure allmählich erstarrt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, schmilzt bei 65–66° und zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in CO<sub>2</sub> und Benzaldehyd. Mit Benzol und SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> versetzt, wird sie tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate derselben, wie Isatin.

Als Ketonsäure verbindet sich die Benzoylcarbonsäure (ihre Ester) mit Natriumbisulfit. Mit CNH vereinigt sie sich zu dem Oxycyanide  $C_6H_5.C(OH)(CN).CO_2H$ , aus welchem Phenyltartronsäure entsteht. Mit Natriumamalgam bildet sie Mandelsäure, mit HJ-Säure und Phosphor bei 160° Alphatoluylsäure.

Aus der Orthonitrobenzoësäure (ihrem Chloride) wird in gleicher Weise das Cyanid und daraus die Orthonitro-benzoylcarbonsäure  $C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$  gebildet, welche durch Reduction in alkalischer Lösung (mit Eisensulfat) die Amidosäure, Isatinsäure genannt, bildet. Letztere ist in freiem Zustande sehr wenig beständig und geht durch Abspaltung von Wasser in ihr Anhydrid — das sog. Isatin (s. Indolgruppe) über:



Eine aromatische  $\gamma$ -Ketonsäure (vgl. S. 271) ist die Benzoylpropionsäure  $C_6H_5.CO.C_2H_4.CO_2H$ , welche aus Benzol und Bernstein säureanhydrid mittelst AlCl<sub>3</sub> erhalten wird und bei 116° schmilzt. Die aus ihr durch Reduction entstehende  $\gamma$ -Oxysäure bildet kein Lacton!

Eine Ketonsäure mit 2 CO-Gruppen ist die Phtalylessigsäure  $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} CH.CO_2H(?)$ , welche beim Erhitzen von

Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht. Sie ist in Wasser unlöslich und schmilzt gegen  $245^{\circ}$  unter Zersetzung. In überschüssigen Alkalien löst sie sich zu Benzoylessigcarbonsäure  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO.CH}_2\text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{cases}$ , welche bei  $90^{\circ}$  schmilzt,

unter Zersetzung in  $CO_2$  und Acetophenoncarbonsäure  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO.CH}_3 \\ \text{CO}_2H \end{cases}$ , Acetylbenzoësäure, die bei  $115^{\circ}$  schmilzt.

Aehnliche Ketonsäuren bildet Phtalsäureanhydrid auch mit Propionsäure, Bernsteinsäure etc. (Ber. 14, 919).

### Einbasische Oxysäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche die Hydroxylgruppe am Benzolkern gebunden enthalten, wie  $C_6H_4(OH).CO_2H$ , vereinigen den Charakter von Säuren und Phenolen. Sie entstehen aus den Carbonsäuren beim Schmelzen ihrer Halogen- oder Sulfo-substitutionsproducte mit Alkalien, oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidosäuren. Aus den homologen Phenolen (wie  $C_6H_4(OH).CH_3$ ) und aus den Oxyaldehyden (wie  $C_6H_4(OH).CHO$ ) können sie durch Schmelzen mit Alkalien gewonnen werden (v. S. 599). Synthetisch werden sie aus den Phenolen durch Einwirkung von Natrium und  $CO_2$  oder durch Kochen mit  $CCl_4$  und Alkalilauge (v. S. 632) gebildet.

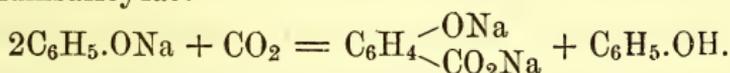
Ihre Basicität (gegen Carbonate) wird durch die Zahl der Carboxylgruppen bedingt; anderseits zeigt in ihnen die Hydroxylgruppe dasselbe Verhalten wie in den Phenolen und vermag namentlich mit starken Basen Salze zu bilden, die durch  $CO_2$  wieder zerlegt werden. Die Orthooxysäuren sind im Unterschiede zu den Meta- und Paraverbindungen mit Wasserdampf flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett gefärbt und lösen sich in Chloroform. Beim Erhitzen mit Kalk zerfallen alle Oxysäuren in  $CO_2$  und Phenole (v. S. 582).

Treten die Hydroxyle dagegen in die Seitenketten ein, so deriviren arom. Oxysäuren (Alkoholsäuren), welche ganz den Oxyfettsäuren entsprechen.

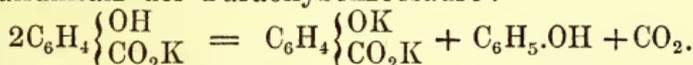
Säuren  $C_7H_6O_3 = C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ OH \end{cases}$ , Oxybenzoësäuren.

1) Ortho-oxybenzoësäure  $C_6H_4(OH).CO_2H$  (1, 2), Salicylsäure, findet sich im freien Zustande in den Blüten von

*Spiraea ulmaria*, als Methylester im Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl) und anderen *Gaultheria*arten, aus welchen sie durch Verseifen mit Kalilauge leicht gewonnen werden kann. Künstlich entsteht sie: durch Oxydation von Saligenin und Salicylaldehyd; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure; aus den 2 Nitro-(1, 3)brombenzoësäuren (S. 640); beim Schmelzen von Orthochlor- und -Brombenzoësäure, von Orthotoluolsulfosäure und Orthokresol mit Alkalien; ferner aus Phenol mittelst  $\text{CO}_2$  oder Chlorkohlensäureester und Natrium oder mittelst  $\text{CCl}_4$  und Natronlauge (vgl. S. 632). Besonders bemerkenswerth ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium, eine Methode, welche gegenwärtig zur fabrikmässigen Darstellung der Salicylsäure dient. Erhitzt man trockenes Phenolnatrium in einem Strom von Kohlendioxyd, so wird letzteres absorbirt, es destillirt Phenol über und hinterbleibt Dinatriumsalicylat:



Die Reaction findet schon unter  $100^\circ$  statt, am raschesten bei  $170\text{--}180^\circ$  und bleibt dieselbe bis  $300^\circ$ , wo Zersetzung des Natriumsalicylates eintritt. Ganz in derselben Weise verläuft die Reaction beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrom bis auf  $150^\circ$ ; wenn man aber höher erhitzt, so entsteht neben dem Dikaliumsalz der Salicylsäure zugleich das Salz der isomeren Paraoxybenzoësäure, und zwar letzteres mit zunehmender Temperatur in immer reichlicherer Menge, bei  $220^\circ$  aber ausschliesslich. Eine ähnliche Umwandlung erleidet das primäre Kaliumsalz der Salicylsäure bei  $220^\circ$ ; es destillirt Phenol über und hinterbleibt das Dikaliumsalz der Paraoxybenzoësäure:



Das Natriumsalz zersetzt sich in derselben Weise, bildet aber nicht Paraoxybenzoësäure, sondern Dinatriumsalicylat. Es illustriert dieser Fall in auffallender Weise die verschiedene Wirkungsweise von Kali und Natron beim Schmelzen — Kolbe.

Die Salicylsäure bildet farblose vierseitige Prismen und krystallisirt leicht aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie löst sich bei  $15^\circ$  in 400 Th., bei  $100^\circ$  in 12 Th. Wasser; in Chloroform ist sie leicht löslich. Schmilzt bei  $155\text{--}156^\circ$  und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln; bei raschem Erhitzen (oder mit Wasser auf  $220^\circ$ , leichter mit

Salzsäure) zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Phenol. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie wirkt stark antiseptisch und findet daher vielfache Anwendung. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Barytwasser werden beide Hydroxylwasserstoffe durch Baryum ersetzt und scheidet sich das basische Salz  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  in Blättchen aus. Beim Kochen mit Kalkwasser wird das basische Kalksalz als unlösliches Pulver gefällt; es dient dieses Verhalten zur Trennung der Salicylsäure von den beiden andern Oxybenzoësäuren. Die Halogene wirken leicht auf Salicylsäure ein, unter Bildung von Substitutionsproducten. Beim Nitriren entstehen 3 Nitrosalicylsäuren.

Bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Salicylsäure entsteht das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.COCl}$ , ein bei  $240^\circ$  siedendes Oel, welches mit heissem Wasser Orthochlorbenzoësäure bildet (vgl. S. 334).

Durch  $\text{PCl}_3\text{O}$  entsteht Salicylsäure-anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$  (?) (vgl. S. 336), welches in glänzenden Nadeln krystallisirt, die in Wasser schwer löslich sind. Beim Kochen mit Alkalien wird es wieder in Salicylsäure verwandelt.

*Ester* der Salicylsäure entstehen nach dem allgemeinen Verfahren, durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die alkoholischen Lösungen. Der Methylester  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{CH}_3$  bildet den Hauptbestandtheil des Wintergrünöls (von *Gaultheria procumbens*). Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $224^\circ$  (corr.) siedet; sp. Gew. 1,197 bei  $0^\circ$ . Löst sich in Alkalien zu wenig beständigen Phenolsalzen. Eisenchlorid färbt ihn violett. Der Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  bildet eine bei  $223^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Erwärmt man den Methylester mit alkoholischer Kalilösung und Methyljodid auf  $120^\circ$  (vgl. S. 583), so entsteht der Dimethylester  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O.CH}_3 \\ \text{CO}_2.\text{CH}_3 \end{array} \right\}$ , ein bei  $245^\circ$  siedendes Oel. Durch Kochen mit Kalilauge wird er verseift zu Methylalkohol und Methylsalicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O.CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right\}$ , welche grosse, bei  $98^\circ$  schmelzende Tafeln bildet. Sie löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.CH}_3$ .

Ganz in derselben Weise entstehen Salicylsäure-diaethylester bei  $259^\circ$  siedend, und Aethylsalicylsäure; letztere schmilzt bei  $19,5^\circ$  und zerfällt bei  $300^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Aethylphenol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.C}_2\text{H}_5$ .

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure ent-

steht Acetyl-salicylsäure  $C_6H_4(O.C_2H_3O).CO_2H$ , die in feinen Nadeln krystallisirt und bei  $118^\circ$  schmilzt.

2) Gew. oder Meta-oxybenzoësäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$  (1, 3) ent-

steht: durch Einwirkung von salpetriger Säure auf gew. (1, 3)-Amidobenzoësäure; durch Schmelzen von (1, 3)-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfo-benzoësäure und von Metakresol mit Kalihydrat; ferner aus Metacyanphenol (S. 629). Sie krystallisirt gewöhnlich in kleinen Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen, löst sich in 260 Th. Wasser von  $0^\circ$ , leicht in heissem Wasser. Schmilzt bei  $200^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt sie in  $CO_2$  und Phenol.

Der Aethylester  $C_6H_4(OH).CO_2.C_2H_5$  krystallisirt in Tafeln, löst sich in heissem Wasser, schmilzt bei  $72^\circ$  und siedet bei  $282^\circ$ . Beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit  $CH_3J$  (2 Mol.) und Kalihydrat (2 Mol.) auf  $140^\circ$  entsteht der Dimethylester  $C_6H_4(O.CH_3)CO_2.CH_3$ , aus welchem durch Kochen mit Kalilauge Methylmetaoxybenzoësäure  $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$  gewonnen wird. Letztere entsteht auch aus Metabromphenol-methylaether  $C_6H_4.Br.O.CH_3$  mittelst Natrium und  $CO_2$ , krystallisirt in glänzenden Schuppen, ist in heissem Wasser leicht löslich, schmilzt bei  $107^\circ$  und sublimirt unzersetzt.

3) Paraoxybenzoësäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$  (1, 4) entsteht aus Parachlor-,

brom-, jod- und Sulfobenzoësäure, wie auch aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat; ferner aus Paraamidobenzoësäure durch salpetrige Säure und aus Phenol mittelst Chlorkohlenstoff und Natronlauge (neben Salicylsäure). Bemerkenswerth ist ihre Bildung beim Erhitzen von Kaliumphenol in einem  $CO_2$ -Strom bei  $220^\circ$  (S. 651), nach welchem Verfahren sie auch am besten gewonnen wird (Journ. pract. Chem. 16, 36).

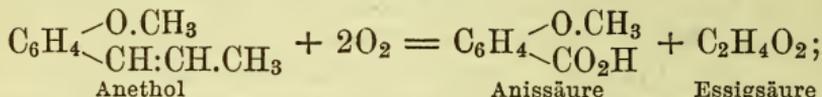
Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in monoklinen Prismen mit 1 Mol.  $H_2O$ , welches sie bei  $100^\circ$  verliert. Sie ist in Wasser etwas leichter löslich als die Salicylsäure (in 580 Th. bei  $0^\circ$ ) und schmilzt bei  $210^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in  $CO_2$  und Phenol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern giebt einen gelben amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschuss wieder auflöst. Ihr basisches Baryumsalz  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{CO}_2 \end{matrix} \text{Ba}$  ist unlöslich und kann zur Trennung der Paraoxybenzoësäure von der Metasäure dienen.

Der Methylester  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2.CH_3 \end{matrix}$  bildet grosse Tafeln, schmilzt

bei 17 ° und destillirt bei 283 °. Der Aethylester schmilzt bei 113 ° und siedet gegen 297 °.

Methyl-paraoxybenzoësäure  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$  und Aethyl-paraoxybenzoësäure  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O.C_2H_5 \\ CO_2H \end{array} \right.$  werden auf dieselbe Weise gewonnen, wie die entsprechenden Verbindungen der beiden andern Oxybenzoësäuren; letztere schmilzt bei 195 °.

Die Methylparaoxybenzoësäure, Anissäure genannt, entsteht auch durch Oxydation von Anisöl und Anethol (S. 623) mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung:



ferner durch Oxydation v. Parakresolmethylaether  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ .

Man gewinnt sie durch Oxydation von Anisöl mit Chromsäuremischung (Ann. 141, 248).

Die Anissäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, aus Alkohol in rhombischen Prismen, schmilzt bei 185 °, sublimirt und siedet unzersetzt gegen 280 °. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in  $CO_2$  und Anisol  $C_6H_5.O.CH_3$ . Mit Salzsäure oder HJ-Säure erhitzt bildet sie Paraoxybenzoësäure (v. S. 583). Die Salze der Anissäure sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Durch Halogene oder durch Salpetersäure entstehen aus ihr leicht Substitutionsproducte, welche beim Destilliren mit Baryt substituirte Anisole liefern.

S ä u r e n  $C_8H_8O_3$ .

1) Oxytoluylsäuren  $C_6H_3(CH_3) \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO_2H \end{array} \right.$ , Kresotinsäuren. Von den 10 möglichen Isomeren sind 8 bekannt. Sie entstehen aus den isomeren Toluylsäuren  $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ , indem 1 H-Atom des Benzolrestes durch Hydroxyl ersetzt wird; ferner aus den isomeren Kresolen  $C_6H_4(CH_3).OH$  durch Einführung von  $CO_2H$ , bei der Einwirkung von Natrium und  $CO_2$  oder mittelst der Chlorkohlenstoffreaction (vgl. S. 632). Ferner können sie auch durch Oxydation (Schmelzen mit Aetzkali) ihrer Aldehyde  $C_6H_3(CH_3)(OH).CHO$  gebildet werden, welche aus den Kresolen mittelst der Chloroformreaction entstehen. Diejenigen Isomeren, in welchen die OH-Gruppe zu der  $CO_2H$ -Gruppe sich in der Orthostellung befindet (4 Isomere).

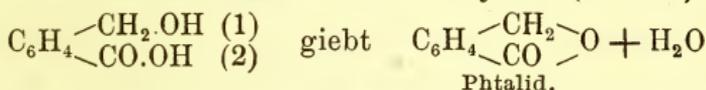
werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid intensiv *violett* gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Beim Glühen mit Kalk werden alle Oxytoluylsäuren, einige (namentlich die Orthooxysäuren) auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200°, in CO<sub>2</sub> und die entsprechenden Kresole C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>).OH gespalten.

2) Oxyphenyllessigsäuren  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{<OH} \\ \text{<CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , Oxyalphenyltoluylsäuren.

Von den 3 möglichen Isomeren findet sich die Paraverbindung im Harn und in den Fäulnisproducten von Eiweissstoffen, und wird künstlich aus Paranitrophenyllessigsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 148°. Durch Eisenchlorid wird sie schmutzig grün gefärbt. Beim Glühen mit Kalk zerfällt sie in CO<sub>2</sub> und Parakresol.

3) Oxyethylbenzoësäuren  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{<CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{<CO}_2\text{H} \end{matrix}$ . Die Orthosäure (1, 2)

(ihre Salze) entsteht beim Kochen ihres Anhydrides mit Alkalien, und wird durch Mineralsäuren als Pulver gefällt, das bei 118° schmilzt und sich in Wasser und ihr Anhydrid (Phtalid) zersetzt:

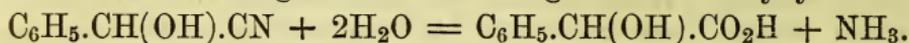


In gleicher Weise verhält sich die Säure beim Kochen mit Wasser. Da sie die beiden Seitengruppen in der Orthostellung (an zwei benachbarte C-Atome des Benzolkerns gebunden) enthält, so ist sie eine  $\gamma$ -Oxysäure, deren Anhydrid zu den Lactonen gehört (vgl. S. 337).

Das Anhydrid C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Phtalid genannt, wird aus Phtalsäurechlorid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COCl)<sub>2</sub> durch Einwirkung von HJ-Säure oder Zink und Salzsäure gewonnen (Ber. 10, 1445) und entsteht ferner aus Orthotolylchlorid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> beim Kochen mit Wasser und Bleinitrat. Es gleicht ganz den Lactonen und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 73° und sublimirt. Beim Kochen mit HJ-Säure wird es zu Orthotoluylsäure reducirt; durch Oxydation mit Chamäleon entsteht Phtalsäure. Durch Natriumamalgam wird es zu Hydrophthalid  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{<CH}_2 \\ \text{<CH(OH)} \end{matrix} \text{>O}$  reducirt. Aehnlich werden auch Benzoësäureester reducirt (Ber. 11, 239).

4) Phenylglycolsäure, Mandelsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CO<sub>2</sub>H ist zuerst aus Amygdalin (S. 620) beim Erhitzen mit Salzsäure erhalten worden und entsteht auch direct synthetisch aus

Benzaldehyd bei der Einwirkung von CNH und Salzsäure, durch Umwandlung des zunächst gebildeten Oxycyanides:



Ferner entsteht sie aus Benzoylcarbonsäure (S. 649) durch Reduction mit Natriumamalgam, und aus Phenylchloroessigsäure (S. 645) beim Kochen mit Alkalien.

Man gewinnt sie aus dem Oxycyanide durch Kochen mit conc. Salzsäure oder Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser verdünnt ist. Oder man führt das Oxycyanid durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $140^\circ$  zunächst in Phenylchloroessigsäure über und kocht letztere mit Alkalien (Ber. 14, 239). Das Oxycyanid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{CN}$  wird durch längeres Digeriren von Benzaldehyd mit 20%iger Blausäure erhalten (vgl. S. 331) oder indem man zu dem mit Eis gekühlten Gemenge von Benzaldehyd mit Aether und gepulvertem Cyankalium (1 Mol.) allmählich conc. Salzsäure (1 Mol.) unter beständigem Schütteln zuzulassen lässt (Ber. 14, 239 u. 1965). Das Oxycyanid bildet ein nach Blausäure und Bittermandelöl riechendes gelbes Oel, das bei  $-10^\circ$  erstarrt und sich beim Erhitzen zersetzt.

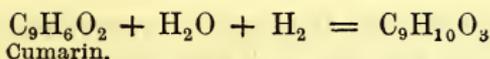
Die Mandelsäure ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Tafeln oder Prismen und schmilzt bei  $118^\circ$ . Durch Oxydation geht sie in Benzoësäure über; mit verdünnter Salpetersäure entsteht zunächst Benzoylcarbonsäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird sie zu Phenylessigsäure reducirt; mit HCl- und HBr-Säure entstehen bei  $130-140^\circ$  Phenylchlor-(brom)essigsäure. Isomer mit der Mandelsäure ist die S. 586 erwähnte Phenylglycolsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

### Säuren $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

1) Oxymesitylensäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (Ortho,  $\text{CO}_2\text{H}:\text{OH}=1:2$ ) entsteht aus Mesitylsulfosäure beim Schmelzen mit Aetzkali und aus Orthoamido-mesitylensäure mittelst salpetriger Säure. Sie schmilzt bei  $179^\circ$  und wird als Orthooxysäure durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

2) Oxyphenylpropionsäuren  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  6 Isomere.

Hydrocumarsäure, Melilotsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (ortho) findet sich im freien Zustande und verbunden mit Cumarin im Steinklee (Melilotus officinalis) und entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cumarsäure und Cumarin (s. dieses):

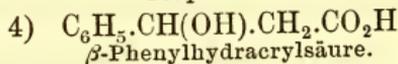
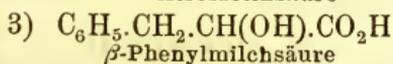
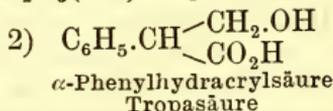
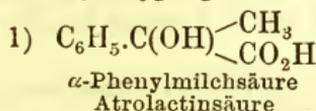


Sie krystallisirt in langen Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 82°. Die Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Destilliren geht sie in das Anhydrid  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{array} \right.$  Hydrocumarin über, das bei 25° schmilzt, bei 272° siedet und durch Kochen mit Wasser wieder die Säure bildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Melilotsäure in Salicylsäure und Essigsäure; sie ist daher ein Benzolderivat der Orthoreihe.

**Hydroparacumarsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$  (1, 4) entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Paracumarsäure; ferner aus Paraamido-hydrozimmtsäure (S. 647) und aus Bromhydrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat. Sie bildet feine Krystalle, löst sich leicht in Wasser und schmilzt bei 125°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie Paraoxybenzoësäure, gehört daher zur Parareihe.

**Phloretinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$  (1, 4) entsteht zugleich mit Phloroglucin beim Erhitzen von Phloretin mit Kalilauge (s. S. 611). Sie krystallisirt in langen Prismen, ist in heissem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 128—130°. Eisenchlorid färbt die Lösung grün. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Phlorol; beim Schmelzen mit KOH in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure. Durch Oxydation von Methylphloretinsäure entsteht Anissäure; direct lässt sich Phloretinsäure gleich den Kresolen nicht oxydiren (vgl. S. 599). Die Phloretinsäure ist daher ein Biderivat des Benzols und gehört zur Parareihe. Ihre Structur entspricht wahrscheinlich der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ .

3) Phenylxypropionsäuren  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . 4 Isomere:



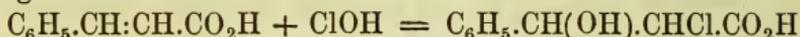
1. Die sog. Atrolactinsäure entsteht aus  $\alpha$ -Bromhydratropasäure (S. 647) beim Kochen mit Sodalösung, und aus Hydratropasäure durch Oxydation mit Chamäleon. Synthetisch wird sie aus Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  mittelst CNH und Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhalten; beim Kochen des Cyanides mit conc. Salzsäure entsteht  $\beta$ -Chlorhydratropasäure (S. 647) (vgl. Ber. 14, 1352 u. 1980). Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln oder Tafeln und verliert das Wasser bei 80—85°. Schmilzt wasserhaltig bei 91°, wasserfrei bei 93°.

Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser unverändert, zerfällt aber mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure.

2. *Tropasäure*, zuerst aus dem Alkaloide Atropin beim Erwärmen mit Barytwasser erhalten, entsteht künstlich aus  $\beta$ -Chlorhydratropasäure (S. 647) beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung (Ann. 209, 25). Sie ist in Wasser schwerer löslich, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 117°. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Wasser und Atropasäure.

3.  $\beta$ -Phenylmilchsäure  $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$  entsteht aus Phenylaethylaldehyd (S. 621) mittelst CNH und Salzsäure, und aus Benzyltartronsäure  $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$  beim Erhitzen auf 180°. Krystallisirt aus Wasser in grossen Prismen, schmilzt bei 97° und zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt bei 130° in Phenylaethylaldehyd und Ameisensäure. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

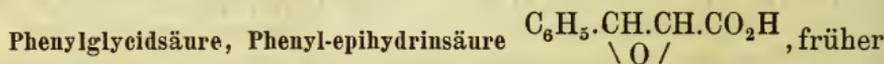
4.  $\beta$ -Phenylhydracrylsäure  $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$  (Phenylmilchsäure) entsteht aus  $\beta$ -Bromhydrozimmtsäure (S. 646) beim Kochen mit Wasser, ferner aus Zimmtsäure durch Addition von unterchloriger Säure:



und Reduction der so gebildeten gechlorten Säure mit Natriumamalgam. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 93°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie (ähnlich den  $\beta$ -Oxysäuren) schon bei 100° in  $H_2O$  und Zimmtsäure (neben wenig Styrol) (Ber. 13, 304). Beim Erwärmen mit den Haloidsäuren bildet sie Phenyl- $\beta$ -halogenpropionsäuren (S. 646).

Die aus Zimmtsäure und ClOH entstehende *gechlorte* Phenylhydracrylsäure  $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$  krystallisirt mit 1  $H_2O$ , das über Schwefelsäure entweicht; schmilzt wasserhaltig gegen 79°, wasserfrei bei 104°. Die *gebromte* Säure entsteht aus Zimmtsäurebromid (S. 647) beim Kochen mit Wasser, krystallisirt mit 1  $H_2O$  in Blättchen, schmilzt gegen 121°, verliert das Krystallwasser und schmilzt dann bei 125°.

Beide Säuren bilden mit Alkalien (ähnlich wie aus den Chlormilchsäuren Glycidsäure entsteht, S. 440) die



Phenyloxyacrylsäure genannt. Sie wird aus ihren Salzen als Oel abgeschieden, das bei 0° erstarrt, und zerfällt leicht (beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien) in Phenylaethylaldehyd  $C_6H_5.CH_2.CHO$  und  $CO_2$  (Ber. 13, 308).

Ein Amidderivat der Hydroparacumarsäure (mit der Amidogruppe in der Seitenkette) ist das **Tyrosin**  $C_9H_{11}O_3N =$

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{—OH} \\ \text{—} \end{matrix} C_2H_4(NH_2)CO_2H$ , welches aus vielen thierischen Substanzen (den Eiweissstoffen, Horn, Haaren) beim Kochen derselben mit Salzsäure oder Schwefelsäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht (neben Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure). Fertig gebildet findet es sich zuweilen in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, in altem Käse (*τυρός*). Es krystallisirt in glänzenden concentrisch gruppirten Nadeln. Löst sich in 150 Th. heissen Wassers, schwer in kaltem Wasser und Alkohol; in Aether ist es unlöslich. In Salzsäure löst es sich leicht zu dem Salze  $C_9H_{11}NO_3.HCl$ , das in Nadeln krystallisirt. Ebenso verbindet sich das Tyrosin (gleich allen Amidofettsäuren) mit Basen und Salzen. Beim Kochen der wässerigen Lösung von Tyrosin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd wird ein gelblicher Niederschlag gefällt, welcher durch verdünnte gelbe Salpetersäure beim Kochen sich dunkelroth färbt (sehr empfindliche Reaction). In Schwefelsäure löst es sich zu Sulfosäuren, deren Salze durch Eisenchlorid schön violett gefärbt werden.

Beim Schmelzen mit KOH wird das Tyrosin in Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak gespalten. Durch Fäulnissfermente wird das Tyrosin in Hydroparacumarsäure umgewandelt und stellt wahrscheinlich die  $\alpha$ -Amidosäure

derselben  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{—OH} \\ \text{—} \end{matrix} CH_2.CH(NH_2).CO_2H$  dar (Ber. 12, 1609).

Säuren  $C_{10}H_{12}O_3$ .

Oxypropylbenzoësäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{—C(OH)(CH}_3)_2 \\ \text{—CO}_2H \end{matrix}$ , Oxycuminsäure, entsteht durch Oxydation von Cuminsäure (S. 648) mittelst Kaliumpermanganat, wobei eine directe Hydroxylierung durch Oxydation stattfindet (vgl. S. 649). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Prismen, die bei  $156^\circ$  schmelzen. Mit verdünnter Salzsäure gekocht bildet sie durch Abspaltung von Wasser Propenylbenzoësäure  $C_6H_4(C_3H_5).CO_2H$ , die bei  $161^\circ$  schmilzt.

### Einbasische Dioxysäuren.

1) Dioxybenzoësäuren  $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ .

Dieselben werden auch als Carbonsäuren der entsprechenden Dioxybenzole  $C_6H_4(OH)_2$  (Resorcin, Pyrocatechin, Hydrochinon) bezeichnet, indem sie aus letzteren durch directe

Einführung von  $\text{CO}_2\text{H}$  oder durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2.\text{CHO}$  (S. 623) gebildet werden können. Drei der 6 möglichen Isomeren deriviren vom Resorcin (1, 3), zwei vom Pyrocatechin (1, 2), eine von Hydrochinon (1, 4). Umgekehrt entstehen aus ihnen durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  wieder die Dioxybenzole.

1) *Symm. Dioxybenzoësäure* (1, 3, 5),  $\alpha$ -Resorcylsäure, welche dem Orcin (S. 607) entspricht, entsteht aus  $\alpha$ -Disulfobenzoësäure (S. 643) beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$ . Sie krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei  $233^\circ$  und bildet durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  Resorcin. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Beim Destilliren oder Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $130^\circ$  bildet sie Anthrachryson, ein Derivat des Anthracens. Ihr Dimethylaether  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}.\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Oxydation von Dimethylorcin und schmilzt bei  $176^\circ$ .

2)  $\beta$ -Resorcylsäure (1, 2, 4— $\text{CO}_2\text{H}$  in 1) entsteht aus Resorcin beim Erhitzen mit kohlenurem Ammoniak (S. 631), ferner aus  $\beta$ -Disulfobenzoësäure (S. 643), aus  $\beta$ -Resorcyaldehyd (und aus Umbelliferon) beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$ . Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{1}{2}$  (und 3) Mol. Wasser in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei bei  $205^\circ$  und zerfällt in  $\text{CO}_2$  und Resorcin (Ber. 13, 2360). Durch Eisenchlorid wird sie dunkelroth gefärbt.

3)  $\gamma$ -Resorcylsäure (1, 2, 6— $\text{CO}_2\text{H}$  in 1), neben  $\beta$ -Resorcylsäure aus Resorcin mit Ammoniumcarbonat entstehend (Ber. 13, 2380), zersetzt sich über  $150^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Resorcin, und wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Sie reducirt beim Erwärmen alkal. Kupferlösung und ammoniak. Silberlösung.

4) Hydrochinoncarbonsäure (1, 4,  $\text{CO}_2\text{H}$ ), Oxysalicylsäure, ist zuerst aus Gentisin erhalten worden, daher auch Gentisinsäure genannt. Sie entsteht aus Brom-, Jod- und Amidosalicylsäure, ferner aus Hydrochinon mit Kaliumdicarbonat und aus Gentisin-aldehyd (aus Hydrochinon) beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$  (Ber. 14, 1988). Sie schmilzt bei  $197^\circ$  und zerfällt gegen  $215^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Hydrochinon. Wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt und reducirt beim Erwärmen alkal. Kupfer- und amm. Silberlösung. Durch Oxydation bildet sie eine gelb gefärbte Säure, die durch Reductionsmittel wieder entfärbt wird und wahrscheinlich die Chinoncarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}_2).\text{CO}_2\text{H}$  darstellt.

4) Protocatechusäure  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ , (1, 3, 4— $\text{CO}_2\text{H}$  in 1),

Brenzcatechincarbonsäure, entsteht aus vielen Triderivaten des Benzols (wie Brom- und Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure, Para- und Metakresolsulfosäure, Eugenol, Catechin),

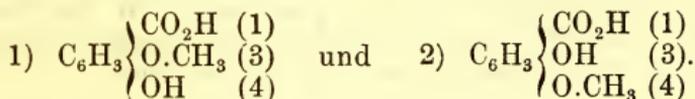
wie auch aus verschiedenen Harzen (Benzoë, Asa foetida, Myrrha) beim Schmelzen mit Kalihydrat (gewöhnlich zugleich neben Paraoxybenzoësäure). Ferner durch Einwirkung von Brom auf wässerige Chinasäure. Man gewinnt sie am leichtesten aus Kino (S. 667) durch Eintragen in geschmolzenes Aetznatron (Ann. 177, 188). Sie krystallisirt mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in glänzenden Nadeln oder Blättchen und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei  $199^\circ$  und zersetzt sich weiter in  $\text{CO}_2$  und Pyrocatechin. Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest  $(\text{OH})_2\text{C}$  — Ber. 14, 958). Eisenoxydulsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniak. Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung.

Durch Erhitzen mit Kalilauge und  $\text{CH}_3\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  entstehen Dimethyl- und Diaethyl-protocatechusäure.

Die Dimethyl-protocatechusäure  $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} (\text{O.CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$  entsteht auch aus Dimethyl-protocatechualdehyd (S. 625), Methylkreosol (S. 609) und Methyleugenol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Sie bildet die sog. Veratrumsäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ , welche zugleich mit Veratrin (s. die Alkaloide) im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) enthalten ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei  $179,5^\circ$  schmelzen. Mit Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt, bildet sie durch Abspaltung einer Methylgruppe die beiden Monomethylverbindungen. Mit Kalk oder Baryt erwärmt zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Dimethyl-pyrocatechin (S. 603).

Die Diaethylprotocatechusäure schmilzt bei  $149^\circ$ .

Monomethyl-protocatechusäuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ :



Die erstere Verbindung bildet die Vanillinsäure, welche durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (und von Coniferin — S. 624), ferner von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acet-homovanillinsäure mittelst Kaliumpermanganat erhalten wird (vergl. S. 662). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $211^\circ$  und ist sublimirbar. Mit Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt zerfällt sie in Methylchlorid und Protocatechusäure; mit Kalk destillirt bildet sie Guajacol. Durch Methylierung bildet sie Dimethylprotocatechusäure, aus welcher sie durch partielle Entmethylierung wieder erhalten werden kann.

Die isomere Monomethyl-protocatechusäure (Formel 2), Isovanillinsäure genannt, zuerst aus Hemipinsäure erhalten, entsteht neben der Vanillinsäure durch Methylierung der Protocatechusäure oder durch Entmethylierung der Dimethyl-protocatechusäure; ferner durch Oxydation von Hesperitinsäure. Sie schmilzt bei 250°.

In naher Beziehung zu der Vanillinsäure stehen Coniferylalkohol (S. 625), Eugenol und Ferulasäure, welche ungesättigte Seitengruppen enthalten und daher bei den Zimmtsäureverbindungen abgehandelt werden. In naher genetischer Beziehung stehen ferner Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure, welche bei den zweibasischen Säuren erwähnt werden.

Der Methylenäther der Protocatechusäure ist die

Piperonylsäure  $C_8H_6O_4 = C_6H_3\left(\overset{O}{\underset{O}{\text{C}}}\text{CH}_2\right).CO_2H$ , Methylen-protocatechusäure, welche durch Oxydation ihres Aldehydes, des Piperonals (S. 625) mit Kaliumpermanganat erhalten wird. Synthetisch entsteht sie durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Methylenjodid und Kalilauge, und kann umgekehrt durch Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechusäure und Kohlenstoff gespalten werden. Sie sublimirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 228° und ist in heissem Wasser nur schwer löslich. Mit Wasser auf 210° erhitzt zerfällt sie in Pyrocatechin,  $CO_2$  und Kohle.

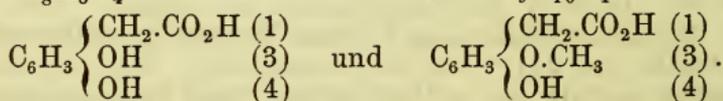
Die der Piperonylsäure ganz analoge Aethylen-protocatechusäure, mittelst Aethylenbromid erhalten, schmilzt bei 133°.

Aetherderivate der Protocatechusäure mit dem dreierwerthigen Phenol Phloroglucin (S. 611) sind: Luteolin, Maclurin und Catechin. Luteolin  $C_{20}H_{10}O_8$  findet sich in der *reseda luteola* und krystallisirt in feinen gelben Nadeln. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin:



Maclurin und Catechin werden gewöhnlich zu den Gerbsäuren gerechnet (S. 667); mit Kalihydrat geschmolzen zerfallen sie ebenfalls in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Im Anschluss an die Protocatechusäure sei die Homoprotocatechusäure  $C_8H_8O_4$  und die Homovanillinsäure  $C_9H_{10}O_4$  erwähnt:



Letztere entsteht (neben Vanillinsäure) bei gemässiger Oxydation von Aceteugenol  $C_6H_3(C_3H_5)\left\{\begin{matrix} O.CH_3 \\ O.C_2H_3O \end{matrix}\right.$ . Sie schmilzt bei 142° und

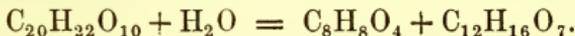
giebt mit Salzsäure erhitzt die Homoprotocatechusäure, welche bei 127° schmilzt.

## 2) Säuren $C_8H_8O_4$ .

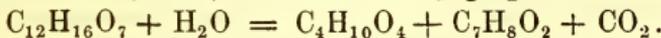
Orsellinsäure  $C_6H_2(CH_3)\left\{\begin{matrix} (OH)_2 \\ CO_2H \end{matrix}\right.$ . In verschiedenen Flechten der

Gattungen Roccella und Lecanora findet sich die Orsellinsäure oder Lecanorsäure  $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$ , welche aus ihnen durch Aether oder Kalkmilch entzogen werden kann. Sie bildet im Wasser fast unlösliche Krystalle, schmilzt bei 153° und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Kochen mit Kalkwasser geht sie in Orsellinsäure  $C_8H_8O_4$  über. Letztere bildet in Wasser leicht lösliche Prismen und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie schmilzt bei 176° und zersetzt sich in  $CO_2$  und Orcin  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$  (S. 608).

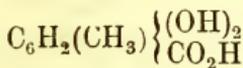
Eine aetherartige Verbindung der Orsellinsäure mit Erythrit  $C_4H_6(OH)_4$  (S. 455) ist das Erythrin  $C_{20}H_{22}O_{10}$  (Erythrinsäure). Dasselbe findet sich in der Flechte *roccella fusciformis*, welche zur Orseille-Fabrikation dient (S. 608), und wird derselben durch Kalkmilch entzogen. Das Erythrin krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  und ist in heissem Wasser nur schwer löslich. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser zerfällt es in Orsellinsäure und Pikroerythrin:



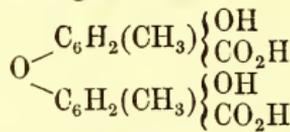
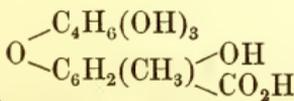
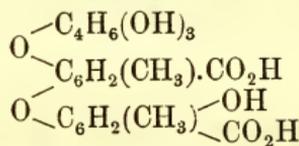
Das Pikroerythrin  $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$  bildet in Alkohol und Aether lösliche Krystalle und wird beim weiteren Kochen mit Barytwasser in Erythrit, Orcin und  $CO_2$  gespalten:



Die Structur dieser Verbindungen ist folgende:



Orsellinsäure

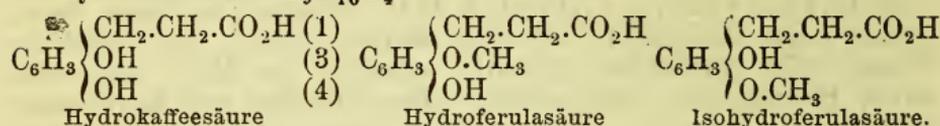
Orsellinsäure  
Diorsellinsäure.Pikroerythrin  
Orsellinsäure-ErythritäetherErythrin  
Diorsellinsäure-Erythritäether.

## 3) Säuren $C_9H_{10}O_4$ .

Hydroumbellsäure  $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$  (1, 2, 4 —  $CH_2$  in 1) mit der gleichen Stellung der Seitengruppen wie in der  $\beta$ -Resor-

cylsäure (S. 660), entsteht aus Umbellsäure  $C_9H_8O_4$  und Umbelliferon  $C_9H_6O_3$  (s. dieses) durch Einwirkung von Natriumamalgam. Zersetzt sich über  $110^\circ$  unter Abscheidung von Wasser und schmilzt gegen  $120^\circ$ . Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und reducirt alkal. Kupfer- und Silberlösung. Mit KOH geschmolzen bilden sie Resorcin.

Hydrokaffeesäure  $C_9H_{10}O_4$ .



Hydrokaffeesäure

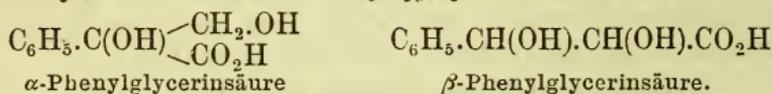
Hydroferulasäure

Isohydroferulasäure.

Die Hydrokaffeesäure, mit derselben Stellung der Seitengruppen wie in der Protocatechusäure, entsteht aus Kaffeesäure mit Natriumamalgam, wird durch Eisenchlorid etc. wie die Protocatechusäure gefärbt (vgl. S. 661), und reducirt alk. Kupfer- und Silberlösung. Ihre der Vanillin- und Isovanillinsäure entsprechenden Monomethylaether, Hydroferulasäure und Isohydroferulasäure genannt, entstehen aus Ferulasäure und Isoferulasäure mit Natriumamalgam; erstere schmilzt bei  $90^\circ$ , letztere bei  $147^\circ$  (Ber. 14, 965).

Everninsäure  $C_9H_{10}O_4$  aus der Evernsäure  $C_{17}H_{16}O_7$  (aus der Flechte *Evernia Prunastri*) beim Kochen mit Baryt neben Orsellinsäure entstehend, schmilzt bei  $157^\circ$  und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Dioxy-alkoholsäuren  $C_9H_{10}O_4$ .



$\alpha$ -Phenylglycerinsäure

$\beta$ -Phenylglycerinsäure.

Die  $\alpha$ -Säure (Atroglycerinsäure) entsteht aus Dibromhydratropasäure (S. 648) beim Kochen mit überschüssigen Alkalien. Krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen und schmilzt bei  $146^\circ$ .

Die  $\beta$ -Säure entsteht aus Dibromhydrozimmtsäureester (S. 647), indem mittelst benzoësaurem Silber zunächst der Dibenzoyl ester dargestellt, und letzterer dann verseift wird. Eine in Wasser sehr leicht lösliche krystallinische Masse, die unter theilweiser Zersetzung gegen  $117^\circ$  schmilzt.

Einbasische Trioxysäuren.

Gallussäure  $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$ , Trioxybenzoësäure, findet sich im freien Zustande in den Galläpfeln, im Thee, in den Früchten von *Caesalpinia coriaria* (Divi-Divi), in der Granatwurzelrinde und in verschiedenen anderen Pflanzen; gebunden, meist als Glycosid, kommt sie in einigen Gerbsäuren vor. Man gewinnt sie aus der gew. Gerbsäure,

(Tannin) durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus Dijodsalicylsäure beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat auf  $130^{\circ}$ ; ferner aus Bromdioxybenzoësäure, Bromprotocatechusäure und Veratrumsäure (S. 661) beim Schmelzen mit Kali. Da diese Verbindungen verschiedene Ortsisomere des Benzolkerns darstellen, so müssen bei der Bildung der Gallussäure Umlagerungen stattfinden, und konnte daher bis jetzt die Structur derselben nicht bestimmt werden.

Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in feinen seidenglänzenden Nadeln. Löst sich in 3 Th. kochenden Wassers, in 130 Th. bei  $12^{\circ}$ ; sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich adstringirend. Schmilzt und zersetzt sich gegen  $220^{\circ}$  in  $CO_2$  und Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$ . Sie reducirt Gold- und Silbersalze (es beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie). Eisenchlorid fällt aus der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Obgleich einbasisch, vermag die Gallussäure als dreiwertiges Phenol auch mit 4 Aeq. der Metalle Salze zu bilden. Die Alkalisalze absorbiren in Lösung an der Luft Sauerstoff und färben sich braun.

Mit Acetylchlorid bildet die Gallussäure die Triacetylverbindung  $C_6H_2(O.C_2H_3O)_3.CO_2H$ , welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Der Aethylester  $C_6H_2(OH)_3.CO_2.C_2H_5$  krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  und ist in Wasser löslich; wasserfrei schmilzt er gegen  $150^{\circ}$  und sublimirt.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (4 Th.) auf  $140^{\circ}$  geht sie in Rufigallussäure  $C_{14}H_8O_8$ , ein Derivat des Anthracens, über (s. dieses).

Durch Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Silberoxyd, Jod und Wasser, geht die Gallussäure in Ellagsäure  $C_{14}H_8O_9$  über. Dieselbe findet sich in den Benzoarsteinen (Darmconcretionen persischer Ziegen). Man gewinnt sie aus denselben durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure. Die Ellagsäure scheidet sich mit  $1H_2O$  als krystallinisches Pulver aus und ist in Wasser unlöslich.

Isomer mit Gallussäure ist die Pyrogallolcarbonsäure  $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$ , welche durch Erhitzen von Pyrogallol mit kohlen saurem Ammoniak erhalten wird. Sie ist in Wasser schwerer löslich, krystallisirt mit  $\frac{1}{3} H_2O$  in glänzenden Nadeln und sublimirt im  $CO_2$ -Strom unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid violett und grünbraun gefärbt und reducirt alkal. Kupfer- und Silberlösung.

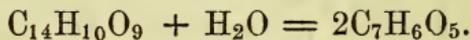
## Gerbsäuren.

Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb adstringirend schmecken, durch Eisenoxydsalze meist schwarz gefärbt werden (Tinte), Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten (Leim) eine Verbindung eingehen (Leder). Sie dienen daher zur Lederfabrikation und zur Bereitung von Tinte. Durch neutrales essigsäures Blei werden sie aus der Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside der Gallussäure, d. h. aetherartige Verbindungen derselben mit Zuckerarten zu sein; beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin  $C_6H_3(OH)_3$ . Dagegen scheint die gew. Gerbsäure, das Tannin, wenigstens in ganz reinem Zustande, kein Glycosid, sondern Digallussäure zu sein.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Gallusgerbsäure, Tannin  $C_{14}H_{10}O_9$ , Digallussäure, findet sich in grosser Menge (gegen 50 %) in den Galläpfeln (pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insecten); ferner im Sumach (*Rhus coriaria*), im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen derselben mit  $POCl_3$  auf  $130^\circ$  und durch Kochen mit verdünnter Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über (ohne dass Zucker auftritt):



Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten (v. Ber. 13, 454).

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol in einem Extractionsapparate ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere wässrige hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin (s. Zeitschr. analyt. Chem. 11, 367).

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch viele Salze (wie Kochsalz) gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins.

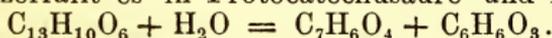
Die Gerbsäure bildet meist Salze mit 2 Aeq. der Metalle, welche indess nur schwer rein zu erhalten sind. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus ihr eine Pentaacetylverbindung  $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$ . Beim Erhitzen auf  $210^{\circ}$  zersetzt sie sich unter Bildung von Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$ .

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien folgende erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba wifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefällt. Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure  $C_{21}H_{20}O_9$  enthalten, welches mit  $5H_2O$  in glänzenden Nadeln krystallisirt (Ber. 13, 695).

Moringagerbsäure  $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ , Maclurin, findet sich im Gelbholz (*morus tinctoria*), aus welchem es (zugleich mit Morin  $C_{12}H_{10}O_6$ ) durch heisses Wasser extrahirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin:



Kaffeegerbsäure  $C_{30}H_{18}O_{16}$  findet sich in den Kaffeebohnen und in Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeensäure (siehe diese) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde (neben Gallussäure, Ellagsäure, Quercit, Synantrose) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches röthliches

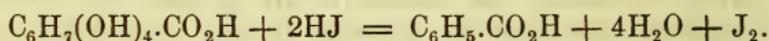
Pulver von der Formel  $C_{17}H_{16}O_9$ . Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenroth  $C_{34}H_{26}O_{16}$  verwandelt. Ihren Zersetzungsproducten nach scheint die Eichengerbsäure den Trimethyläther der Digallussäure darzustellen (Ber. 14, 999).

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht sehr der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Zucker und Chinarothe, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

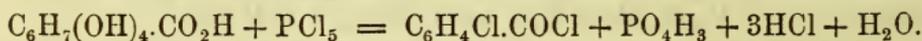
Eine Tetraoxymonocarbonsäure ist die Chinasäure  $C_7H_{12}O_6$ , welche sich in den Chinarinden, den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in vielen anderen Pflanzen findet. Man gewinnt sie als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins, indem man Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt und die Alkaloïde mit Kalkmilch fällt; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Eindampfen das Kalksalz der Chinasäure aus.

Die Chinasäure krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Alkohol; die wässrige Lösung ist linksdrehend. Sie schmilzt bei  $162^\circ$  und zersetzt sich beim weitem Erhitzen in Hydrochinon, Pyrocatechin, Benzoësäure, Phenol und andere Producte. Durch Oxydationsmittel ( $MnO_2$  und Schwefelsäure) wird sie in Ameisensäure,  $CO_2$  und Chinon gespalten. Bei der Gährung durch Spaltpilze zerfällt sie in Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Sie ist eine einbasische Säure und bildet leicht lösliche Salze. Das Calciumsalz  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$  krystallisirt in rhombischen Blättern, die an der Luft verwittern.

Beim Erhitzen mit conc. HJ-Säure wird die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt:

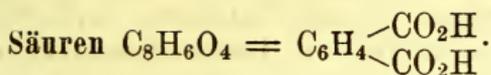


Durch Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht aus ihr Chlorbenzoësäurechlorid:



Durch Erhitzen ihres Aethylesters mit Essigsäureanhydrid entsteht der Tetraacetyl-aethylester  $C_6H_7(O.C_2H_3O)_4.CO_2.C_2H_5$ , welcher grosse bei  $135^\circ$  schmelzende Krystalle bildet. Es ist daher die Chinasäure als ein Wasserstoffadditionsproduct einer Tetraoxybenzoësäure zu betrachten:  $C_6H(H_6)\left\{\begin{matrix} (OH)_4 \\ CO_2H \end{matrix}\right.$  Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sie Protocatechusäure.

## Zweibasische Säuren.

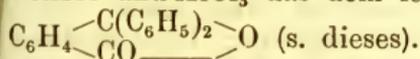


1) Phtalsäure  $C_8H_6O_4$ , die Orthodicarbonsäure des Benzols, ist zuerst durch Oxydation von Naphtalin und gechlorten Naphtalinen mittelst Salpetersäure erhalten worden. Sie entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäurelösung leicht zu  $CO_2$  verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (v. S. 630).

Man gewinnt sie aus Naphtalintetrachlorid  $C_{10}H_8Cl_4$  durch Kochen mit 10 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,45) bis zur völligen Lösung. Das Naphtalintetrachlorid wird durch Eintragen eines Gemenges von Naphtalin (2 Th.) mit  $KClO_3$  (1 Th.) in rohe Salzsäure (11 Th.) erhalten (Ber. 11, 735).

Sie krystallisirt in kurzen Prismen oder in Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt gegen  $184^\circ$  und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Phtalsäureanhydrid und Wasser. Beim Erhitzen mit viel Kalkhydrat zerfällt sie in Benzol und  $2CO_2$ . Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf  $330-350^\circ$ , so wird nur  $1CO_2$  abgespalten und entsteht benzoësaures Calcium (v. S. 633). Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Baryumchlorid phtalsaures Baryum  $C_8H_4O_4Ba$  gefällt, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

Durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Phtalsäure entsteht Phtalylchlorid  $C_6H_4(COCl)_2$ , eine bei  $268^\circ$  siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser wieder Phtalsäure bildet. Durch Natriumamalgam wird es zu Phtalylalkohol (S. 615) reducirt. Andererseits entsteht durch Zink und Salzsäure das sog. Phtalid (S. 655), mit Benzol und  $AlCl_3$  das dem letzteren entsprechende Phtalophenon



Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} O$  (v. S. 390) entsteht aus Phtalsäure beim Destilliren oder Erwärmen mit Acetylchlorid.

Es krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, schmilzt bei  $128^{\circ}$  und siedet bei  $277^{\circ}$ . Es bildet leicht verschiedenartige Condensationsproducte, so mit Fettsäuren (v. S. 650), und mit Benzolkohlenwasserstoffen (s. Benzoylbenzoesäure), und giebt mit den Phenolen die wichtigen Phtaleinfarbstoffe.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von Phtalsäure und Soda entsteht die Hydrophthalsäure  $C_8H_8O_4$ , welche in Tafeln krystallisirt, sich in heissem Wasser und Alkohol leicht löst und gegen  $200^{\circ}$  unter Zersetzung in Phtalsäureanhydrid,  $H_2O$  und  $H_2$  schmilzt. Durch conc. Schwefelsäure, und durch Oxydation wird sie in Benzoësäure übergeführt.

Tetrahydrophthalsäure  $C_8H_{10}O_4$  ist aus ihrem Anhydride durch Erhitzen mit Wasser erhalten worden. Letzteres entsteht bei der Destillation von Isohydroxyromellithsäure (S. 675), krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei  $68^{\circ}$ . Die Säure ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei  $96^{\circ}$  unter Zersetzung in Wasser und das Anhydrid.

Hexahydrophthalsäure  $C_8H_{12}O_4$  ist aus den beiden ersten Säuren durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Erhitzen mit HJ-Säure auf  $230^{\circ}$  erhalten worden. Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Prismen oder Blättchen und schmilzt bei  $207^{\circ}$ .

2) Isophtalsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$  (1,3) entsteht: durch Oxyda-

tion von Isoxylyl und Isotoluylsäure mit Chromsäuremischung; durch Schmelzen von metasulfobenzoësaurem, metabrombenzoësaurem und benzoësaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium (in letzteren beiden Fällen entstehen zugleich Terephtalsäure); durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und  $HgNa$  auf Metadibrombenzol; aus Metadicyanbenzol (S. 630); ferner beim Erhitzen von Hydroxyromellithsäure und Hydroprehnitsäure (S. 675) und durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. Die Isophtalsäure krystallisirt aus heissem Wasser meist in feinen langen Nadeln. Löst sich in 460 Th. siedenden und in 7800 kalten Wassers. Schmilzt über  $300^{\circ}$  und sublimirt in Nadeln.

Das Baryumsalz  $C_8H_4O_4Ba + 3H_2O$  krystallisirt in feinen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich; es wird daher nicht durch Chlorbaryum aus dem Ammoniumsalz der Isophtalsäure gefällt (Unterscheidung von der Phtalsäure und Terephtalsäure).

Der Dimethylester der Isophtalsäure  $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$  krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei  $65^{\circ}$ . Der Aethyl-ester ist flüssig, erstarrt erst unter  $0^{\circ}$  und siedet bei  $285^{\circ}$ .

Die Nitroisophtalsäure  $C_8H_5(NO_2)O_4$ , durch Auflösen von Isophtalsäure in rauchender Salpetersäure erhalten, bildet grosse Blätter und schmilzt bei  $249^\circ$ .

3) Terephtalsäure  $C_6H_4(CO_2H)_2$  (1, 4) ist zuerst durch Oxydation von Terpentinöl erhalten worden. Sie entsteht ferner aus Paraxylol, Paratoluylsäure und aus allen Biderivaten des Benzols mit zwei Kohlenstoffketten, welche zur Parareihe gehören (wie Cymol und Cumol) — durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Bei der Oxydation von rohem Xylol entstehen Terephtalsäure (15%) und Isophtalsäure (85%), welche man mittelst der Baryumsalze trennt. Ferner entsteht die Terephtalsäure aus Paradicyanbenzol  $C_6H_4(CN)_2$  (S. 630) beim Kochen mit Alkalien. Zur Darstellung der Terephtalsäure oxydirt man am besten Kümmelöl (ein Gemenge von Cymol und Cuminol) mit Chromsäuremischung.

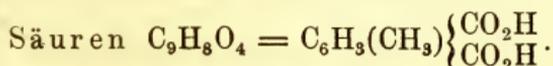
Die Terephtalsäure bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver und wird daher aus ihren Salzen durch Säuren gefällt. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Zuweilen wird die Terephtalsäure mit etwas abweichenden Eigenschaften erhalten (Insolinsäure), welche durch eine Beimengung von Acetophenoncarbonsäure bedingt zu sein scheinen (Ber. 12, 1074).

Das Calciumsalz  $C_8H_4O_4Ca + 3H_2O$  und Baryumsalz  $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$  sind in Wasser sehr schwer löslich. Der Methylester  $C_8H_4(CH_3)_2O_4$  schmilzt bei  $140^\circ$ , der Aethylester bei  $44^\circ$ ; beide krystallisiren in Prismen.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure in alkalischer Lösung entsteht Hydroterephtalsäure  $C_8H_8O_4$ , ein in Wasser unlösliches weisses Pulver.

Sulfoterephtalsäure  $C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$  ist nur zweibasisch (Ber. 14, 223).

Nitroterephtalsäure  $C_8H_5(NO_2)O_4$  schmilzt bei  $270^\circ$ .



Uvitinsäure, Mesydinsäure (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von Mesitylen  $C_6H_3(CH_3)_3$  mit verdünnter Salpetersäure (neben Mesitylensäure S. 645). Synthetisch ist sie durch Kochen von Brenzweinsäure mit Barytwasser erhalten worden (vgl. S. 505). Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei  $287^\circ$  schmelzen. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Trimesinsäure (S. 673)

oxydirt; beim Erhitzen mit Kalk entsteht zuerst Metatoluylsäure, dann Toluol (vgl. S. 634).

Xylidinsäure  $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$  entsteht durch Oxydation von Pseudocumol  $C_6H_3(CH_3)_3$  (1, 3, 4), von Xylylsäure und sog. Paraxylylsäure mit verdünnter Salpetersäure; ihre Structur ist daher (1, 3, 4— $CH_3$  in 3) (vgl. S. 513). Mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet sie Trimellithsäure. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich in Flocken aus, schmilzt bei  $282^\circ$  und sublimirt.

Phenylbernsteinsäure  $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CO_2H} = C_{10}H_{10}O_4$  entsteht aus

Chlorstyrol  $C_6H_5 \cdot C_2H_3Cl$  mittelst Cyankalium, aus Phenylacetbernsteinsäureester (aus Natriumacetessigester mit Phenylbromessigsäureester  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2R$ , v. S. 269) durch Spaltung mit Alkalien, aus Phenylcarboxylbernsteinsäure (S. 674) und aus der sog. Hydrocornicularsäure  $C_{17}H_{16}O_3$ . Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Warzen, schmilzt bei  $167^\circ$  und bildet (gleich der Bernsteinsäure) ein Anhydrid  $C_{10}H_8O_3$ , das bei  $45-50^\circ$  schmilzt.

$\beta$ -Phenylisobernsteinsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ , Benzylmalonsäure, aus Natriummalonsäureestern,  $CH(Na)(CO_2R)_2$  und Benzylchlorid entstehend, schmilzt bei  $180^\circ$  und zerfällt bei  $180^\circ$  in  $CO_2$  und Hydrozimmtsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

### Oxydicarbonsäuren und Oxyaldehydsäuren.

Die Oxydicarbonsäuren  $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$  können aus den Dicarbonsäuren durch Einführung der OH-Gruppe, mittelst der Amido- oder Sulfoderivate, gewonnen werden. Ferner entstehen sie aus den Oxymonocarbonsäuren  $C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  durch Erhitzen der Alkalisalze im  $CO_2$ -Strom oder mittelst der  $CCl_4$ -Reaction (vgl. S. 632). Ihre Aethersäuren, wie  $C_6H_3(O \cdot CH_3)(CO_2H)_2$  entstehen durch Oxydation der Aethersäuren der Oxytoluylsäuren

$C_6H_3(O \cdot CH_3) \begin{cases} CH_3 \\ \backslash \\ CO_2H \end{cases}$  (S. 654) und der Oxyaldehydsäuren

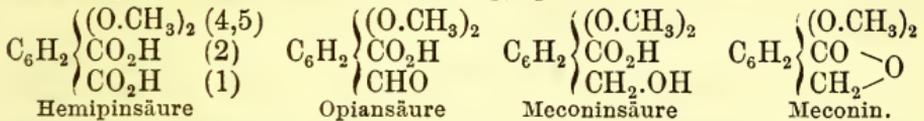
$C_6H_3(O \cdot CH_3) \begin{cases} CHO \\ \backslash \\ CO_2H \end{cases}$  (letztere werden aus den Oxymonocarbonsäuren

$C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  mittelst der  $CCl_3H$ -Reaction und durch weitere Methylierung erhalten); durch Erhitzen der Phenolaether mit Salzsäure gewinnt man dann die freien Oxydicarbonsäuren. Es sind so nach diesen Reactionen von den 6 möglichen Oxyphthalensäuren 5 Isomere erhalten worden (Ber. 12, 836).

Unter den homologen Oxydicarbonsäuren ist die sog. Oxyvitinsäure  $C_9H_8O_5 = C_6H_2(CH_3) \begin{cases} OH \\ \backslash \\ (CO_2H)_2 \end{cases}$  zu bemerken, welche durch Einwirkung von Chloroform,  $CCl_4$ , Chloral- oder Trichloressigsäureester

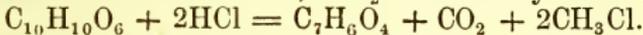
auf Natriumacetessigester entsteht. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und schmilzt gegen 290 ° unter Zersetzung.

Dioxyderivate, welche in naher Beziehung zur Protocatechusäure und zum Methylvanillin (S. 624) stehen, sind die Hemipinsäure  $C_{10}H_{10}O_6$ , die Opiansäure  $C_{10}H_{10}O_5$ , die Meconinsäure  $C_{10}H_{12}O_5$  und das Meconin  $C_{10}H_{10}O_4$ :



Diese Verbindungen werden aus dem Opiumalkaloide Narcotin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Manganhyperoxyd und Schwefelsäure gewonnen.

Die Hemipinsäure  $C_{10}H_{10}O_6$  ist als ein Carboxyderivat der Dimethylprotocatechusäure aufzufassen, da sie beim Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechusäure,  $CO_2$  und Methylchlorid zerfällt:



Mit Natronkalk erhitzt zerfällt sie in 2  $CO_2$  und Dimethylpyrocatechin (S. 602). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Prismen, die Krystallwasser enthalten; wasserfrei schmilzt sie bei 182 ° und bildet ein Anhydrid, das bei 167 ° schmilzt. Die  $CO_2H$ -Gruppen finden sich daher in ihr in der Orthostellung.

Die opiansäure  $C_{10}H_{10}O_5$  stellt eine Aldehydo-dimethylprotocatechusäure dar, da sie mit Salzsäure erhitzt in Protocatechualdehyd,  $CO_2$  und 2 Mol. Methylchlorid zerfällt; mit Natronkalk erhitzt bildet sie Dimethyl-protocatechualdehyd (S. 625). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Prismen, die bei 140 ° schmelzen. Durch Oxydation bildet sie Hemipinsäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht durch Abspaltung der zwei Methyle die Noropiansäure  $C_6H_2(OH)_2(CHO).CO_2H$ , welche bei 171 ° schmilzt.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Opiansäure und Fällen mit Säuren entsteht das Meconin  $C_{10}H_{10}O_4$ ; es wird hierbei zuerst das Natriumsalz der Meconinsäure  $C_{10}H_{12}O_5$  gebildet, welche als  $\gamma$ -Oxysäure sogleich Wasser verliert und in ihr Lactonanhydrid — das Meconin übergeht (vgl. Phtalid, S. 655). Das Meconin findet sich fertig gebildet im Opium und entsteht auch aus Narcotin durch Kochen mit Wasser. Es bildet glänzende Krystalle, die bei 110 ° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Meconinsäure.

### Dreibasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren  $C_6H_3(CO_2H)_3$ , 3 Isomere.

1) Trimesinsäure  $C_9H_6O_6$  (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von Mesitylsäure und Uvitinsäure mit Chromsäure-

lösung (das Mesitylen wird direct verbrannt); ferner durch Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin (neben Tetracarbonsäuren) oder von Hydro- und Isohydromellithsäure (S. 676) mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in kurzen Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmilzt gegen  $300^{\circ}$  und sublimirt schon gegen  $240^{\circ}$ . Mit Kalk erhitzt zerfällt sie in  $3\text{CO}_2$  und Benzol.

Das Natriumsalz  $\text{C}_9\text{H}_5\text{NaO}_6$  ist in Wasser schwer löslich. Das neutrale Baryumsalz  $(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2\text{Ba}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ist in Wasser unlöslich, Chlorbaryum fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes das primäre Salz  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Der Triaethylester  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_3$  krystallisirt in seideglänzenden Prismen und schmilzt bei  $129^{\circ}$ .

2) Trimellithsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$  (1, 2, 4) entsteht beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure (neben Isophthalsäure) und durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat. Am leichtesten gewinnt man sie (neben Isophthalsäure) durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (Ann. 172, 97). Sie ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich in Warzen aus. Schmilzt bei  $216^{\circ}$ , indem sie in Wasser und das Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})\left\{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\}\text{O}$  zerfällt; letzteres schmilzt bei  $158^{\circ}$ . Chlorbaryum bringt in ihrem Ammoniumsalz keine Fällung hervor.

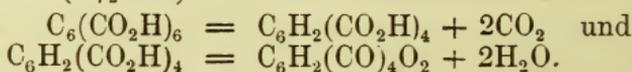
3) Hemimellithsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$  (1, 2, 3) entsteht beim Erhitzen von Hydromellophansäure (S. 675) mit Schwefelsäure. Sie bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, schmilzt gegen  $185^{\circ}$  und bildet weiter Phtalsäure-anhydrid und Benzoësäure.

Phenylaethenyltricarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (v. S. 452), Phenylcarboxylbernsteinsäure (S. 672), entsteht aus Phenylchloroessigsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{R}$  mit Natriummalonsäureester  $\text{CHNa}\cdot(\text{CO}_2\text{R})_2$ , bildet eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, die bei  $191^{\circ}$  in  $\text{CO}_2$  und Phenylbernsteinsäure zerfällt.

#### Vierbasische Säuren.

Benzoltetracarbonsäuren  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4$ . 3 Isomere.

1) Pyromellithsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ . Ihr Anhydrid entsteht beim Destilliren von Mellithsäure, oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure ( $1\frac{1}{2}$  Th.):



Durch Kochen des Anhydrides mit Wasser entsteht die Säure.

Die Pyromellithsäure ist der Phtalsäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Bei  $100^\circ$  verliert sie das Krystallwasser, schmilzt bei  $264^\circ$  und zersetzt sich weiter in Wasser und das Dianhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_6$ , das in langen Nadeln sublimirt und bei  $286^\circ$  schmilzt.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes entstehen Hydro- und Isohydro-pyromellithsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{H}_4)(\text{CO}_2\text{H})_4$ . Erstere wird beim Verdunsten der aetherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , verliert das Krystallwasser gegen  $120^\circ$ , schmilzt gegen  $200^\circ$  und zerfällt in Wasser,  $\text{CO}_2$  und Tetrahydrophthalsäureanhydrid (S. 670). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  Trimellithsäure und Isophthalsäure.

2) Phrenitsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$  entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydro-mellithsäure mit Schwefelsäure (neben Mellophansäure und Trimesinsäure). Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in Warzen und schmilzt gegen  $238^\circ$ . Ihre Salze krystallisiren schwierig.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung entsteht die Hydrophrenitsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8$ , eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Phrenitsäure und Isophthalsäure bildet.

3) Mellophansäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4$ , zugleich neben Phrenitsäure aus Hydro- und Isohydromellithsäure entstehend, bildet undeutliche, wasserfreie Krystalle und schmilzt gegen  $215\text{--}238^\circ$  unter Ausscheidung von Wasser. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr eine Hydrosäure.

### Sechsbasische Säuren.

**Mellithsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12} = \text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ , Honigsteinsäure. Dieselbe findet sich im Honigstein, welcher in einigen Braunkohlenlagern vorkommt. Der Honigstein ist das Aluminiumsalz der Mellithsäure  $\text{C}_{12}\text{Al}_2\text{O}_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$ , und bildet grosse quadratische Octaëder von hellgelber Farbe.

Zur Darstellung der Säure kocht man Honigstein mit Ammoniumcarbonat, fügt Ammoniak hinzu und filtrirt das ausgeschiedene Aluminiumhydrat ab. Aus dem Filtrat krystallisirt das Ammoniumsalz  $\text{C}_{12}(\text{NH}_4)_6\text{O}_{12} + 9\text{H}_2\text{O}$  in grossen rhombischen Säulen, die an der Luft verwittern. Aus dem Ammoniumsalz kann man durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung die freie Säure gewinnen (vgl. Ber. 10, 560).

Interessant ist die Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von reiner Kohle mit alkal. Chamäleonlösung.

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich in Wasser, Kohlendioxyd und Pyromellithsäure-anhydrid. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Die Mellithsäure bildet Salze mit 6 Aeq. der Metalle. Das Calcium- und das Baryumsalz  $C_{12}Ba_3O_{12} + 3H_2O$  sind in Wasser unlöslich. Der Methylester  $C_6(CO_2.CH_3)_6$  krystallisirt in Blättchen, die bei  $187^\circ$  schmelzen; der Aethylester schmilzt bei  $73^\circ$ . Durch Einwirkung von  $PCl_5$  entstehen Chloranhydride.

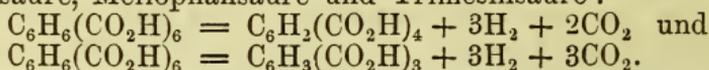
Von den Amiden der Mellithsäure sind Paramid und Euchronsäure bekannt; sie entstehen durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes.

Paramid oder Mellimid  $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{array}{c} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}\right)_3$  ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver. Mit Wasser auf  $200^\circ$  erhitzt, verwandelt es sich in das tertiäre Ammoniumsalz der Mellithsäure. Durch Alkalien geht das Paramid in Euchronsäure über.

Die Euchronsäure  $C_{12}H_4N_2O_8 = C_6\left(\begin{array}{c} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}\right)_2 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right.$  krystallisirt in kurzen Prismen und ist in Wasser schwer löslich. Mit Wasser auf  $200^\circ$  erhitzt bildet sie wieder Mellithsäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Euchronsäure in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, umgewandelt, welcher beim Stehen an der Luft wieder in farblose Euchronsäure übergeht. In Alkalien löst sich Euchron mit dunkelrother Farbe.

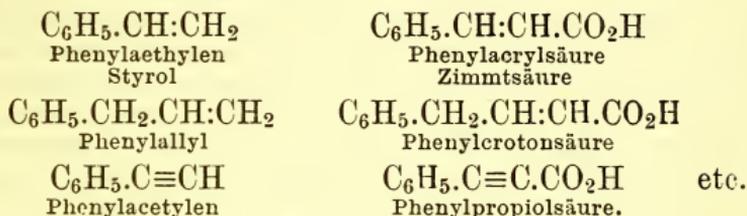
Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium entsteht die Hydromellithsäure  $C_{12}H_6(H_6)O_{12}$ . Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schwer in Aether, und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Sie ist sechsbasisch; ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $180^\circ$ , wie auch beim Aufbewahren, geht sie in die isomere Isohydromellithsäure  $C_{12}H_{12}O_{12}$  über, welche in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt.

Beide Säuren bilden bei stärkerem Erhitzen mit Schwefelsäure Phrenitsäure, Mellophansäure und Trimesinsäure:



## Ungesättigte Verbindungen.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte kohlenstoffhaltige Seitenketten. Ganz analoge Verbindungen existiren auch mit ungesättigten Seitenketten:



Durch Addition von Wasserstoff gehen sie in die entsprechenden Grenzverbindungen über.

## Kohlenwasserstoffe.

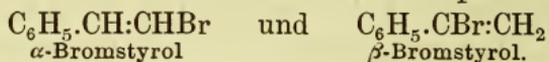
**Phenylaethylen**  $C_8H_8 = C_6H_5.CH:CH_2$ , **Styrol**, Vinylbenzol, findet sich im Storax (S. 681) (1–2%) aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Kalk oder mit Wasser auf 200° (Cinnamol), durch Einwirkung von alkoh. Kali auf Bromäthylbenzol (S. 511), durch Condensation von Acetylen  $C_2H_2$  beim Erhitzen. Am besten gewinnt man es aus  $\beta$ -Brom- und Jodhydrozimmtsäure (S. 646), welche durch Sodalösung sogleich in Styrol,  $CO_2$  und  $HBr$  zerfallen (Ann. 195, 137). Es bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das aus Storax gewonnene Styrol zeigt optische Activität, welche indessen von einer Beimengung herzurühren scheint. Das künstliche, reine Styrol ist optisch inactiv und siedet bei 144–145° (i. D.); sp. Gew. 0,925 bei 0°.

Beim Stehen, rascher beim Erhitzen, verwandelt es sich in das Metastyrol, eine amorphe durchsichtige Masse, die beim Destilliren wieder Styrol bildet. Ein anderes Polymeres — das Distyrol siedet gegen 300° ohne Styrol zu regeneriren. Ein zweites Distyrol wird durch Destillation von zimmtsauerm Kalk erhalten und schmilzt bei 117°. Mit HJ-Säure erhitzt bildet das Styrol Aethylbenzol  $C_6H_5.C_2H_5$ ; mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësäure.

Als ungesättigte Verbindung addirt das Styrol direct 2 Atome der Halogene. Das Chlorid  $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$  ist flüssig; das Bromid  $C_8H_8Br_2$ , auch durch Bromiren von heissem Aethyl-

benzol entstehend, krystallisirt in Blättern oder Nadeln, die bei 69° schmelzen; das Jodid ist sehr unbeständig.

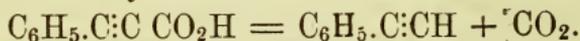
Durch Ersetzung des Wasserstoffs der Seitenkette des Styrols entstehen zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten:



Die  $\alpha$ -Producte entstehen aus  $\beta$ -Phenyl-chlor(brom)hydracylsäure (S. 658) beim Erhitzen mit Wasser (neben Phenyläthylaldehyd). Sie bilden hyacinthähnlich riechende Oele, die unzerstetzt destilliren, und sind weit weniger reactionsfähig als die  $\beta$ -Producte (ähnlich wie bei den Halogenpropylenen, S. 81).  $\alpha$ -Chlorstyrol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CHCl}$  siedet bei 199°.  $\alpha$ -Bromstyrol wird aus Dibromhydrozimmtsäure (S. 647) durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Sodalösung gewonnen, schmilzt bei 7° und siedet bei 220°. Mit Wasser erhitzt bildet es Phenyläthylaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CHO}$  (vgl. S. 122).

Die  $\beta$ -Producte entstehen aus Styrolchlorid(-bromid)  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$  beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkoh. Kali. Sie sind nicht unzerstetzt destillirbar und besitzen einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Beim Erhitzen mit Wasser (auf 180°) oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_3$  (Ber. 12, 2150, 14, 323).  $\beta$ -Chlorstyrol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}:\text{CH}_2$  entsteht auch aus Acetophenonchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}_2.\text{CH}_3$  (S. 627) beim Erwärmen mit alkoh. Kali.  $\beta$ -Bromstyrol giebt mit alkoh. Kali bei 120° Phenylacetylen.

Phenylacetylen  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{CH}$ , Acetenylbenzol, entsteht aus  $\beta$ -Bromstyrol und Acetophenonchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}_2.\text{CH}_3$  beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 130°; ferner aus Phenylpropionsäure (S. 684) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Baryumsalzes:



Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 139—140° siedet. Bildet mit ammoniak. Silber- und Kupferchlorürlösungen, ähnlich dem Acetylen, Metallverbindungen:  $(\text{C}_8\text{H}_5)_2\text{Cu}_2$  ist hellgelb,  $(\text{C}_8\text{H}_5)_2\text{Ag}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$  ist weiss. Die Na-Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}$  entflammt an der Luft; mit  $\text{CO}_2$  bildet sie Phenylpropionsäure. Beim Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser bildet Phenylacetylen Acetophenon (v. S. 197).

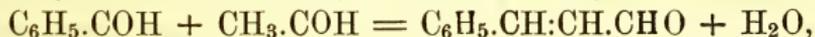
Orthonitrophenylacetylen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}:\text{CH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$  entsteht aus Orthonitrophenylpropionsäure beim Kochen mit Wasser, bildet bei 81—82° schmelzende Nadeln und giebt mit Cu und Ag Metallverbindungen.

Diphenyldiacetylen  $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$  entsteht aus der Kupferverbindung des Phenylacetylen beim Schütteln an der Luft (mit etwas Ammoniak) oder leichter durch Einwirkung von alkal. Ferricyankalium (Ber. 15, 57). Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei  $97^\circ$  schmelzen, verbindet sich mit 8 Atomen Brom und giebt keine Metallverbindungen. *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau.* Seine Orthodinitroverbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C:C:C \diagdown \\ \diagdown NO_2O_2N \diagup \end{matrix} C_6H_4$ , welche aus Orthonitrophenylacetylenkupfer mit alkal. Ferricyankalium erhalten wird und bei  $212^\circ$  schmilzt, bildet mit Schwefelsäure das isomere Diisatogen  $C_{16}H_8N_2O_4$  (vgl. S. 685), welches mit Schwefelammonium sogleich in Indigoblau  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  übergeht (Ber. 15, 53).

### Alkohole und Aldehyde.

Zimmtalkohol  $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$  (Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol), wird aus seinem Zimmtsäureester, dem Styracin (S. 682), durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen. Er krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist in Wasser schwer löslich, riecht hyacinthähnlich, schmilzt bei  $33^\circ$  und destillirt bei  $250^\circ$ . Bei gemässiger Oxydation bildet er Zimmtsäure, bei energischer aber Benzoësäure. Bei Gegenwart von Platin schwarz oxydirt er sich an der Luft zu Zimmtaldehyd. Mit Borsäure-anhydrid erwärmt bildet er Zimmaether  $(C_9H_9)_2O$ , ein bewegliches Oel. Mit conc. Salzsäure entsteht das Chlorid  $C_6H_5.C_2H_2.CH_2Cl$  — ein schweres Oel.

Zimmtaldehyd  $C_9H_8O$  bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls und Cassiaöls (von *Persea Cinnamomum* und *Persea Cassia*). Er entsteht durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, und durch Sättigen eines Gemenges von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Salzsäure:



eine Reaction, die der Condensation von Aldehyd zu Crotonaldehyd ganz ähnlich ist (v. S. 188).

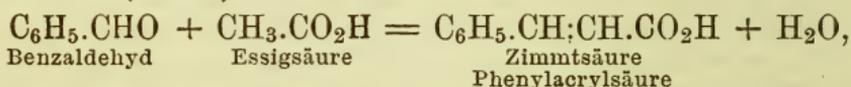
Zur Gewinnung von Zimmtaldehyd aus dem Zimmtöl schüttelt man dasselbe mit der Lösung von primärem Natriumsulfit, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol und zersetzt sie mittelst verdünnter Schwefelsäure.

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses aromatisches Oel, das in Wasser untersinkt und bei  $247^\circ$  siedet; mit Wasserdampf destillirt er leicht über. An der Luft oxydirt er sich zu

Zimmtsäure und zeigt auch sonst alle Eigenschaften der Aldehyde. Mit trockenem Ammoniak bildet er die kristallinische Base Hydrocinnamid  $(C_9H_8)_3N_2$  (vgl. S. 619).

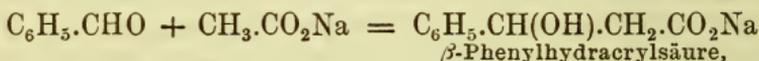
### Säuren.

Ausser nach den gewöhnlichen Methoden zur Darstellung der aromatischen Säuren (S. 631) und zur Umwandlung gesättigter Säuren in ungesättigte (v. S. 230), können die ungesättigten aromatischen Säuren auch nach einem synthetischen Verfahren gewonnen werden, das von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist. Dasselbe beruht auf einer Condensation der arom. Aldehyde mit den Fettsäuren (v. S. 188), beim Erhitzen mit den Chloriden der Säuren, wie  $CH_3.COCl$ , (Bertagnini), oder mit den freien Säuren bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure (Schiff):

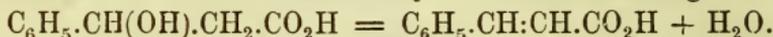


oder am besten mit einem Gemenge der Natriumsalze und der Anhydride der Fettsäuren (Perkin).

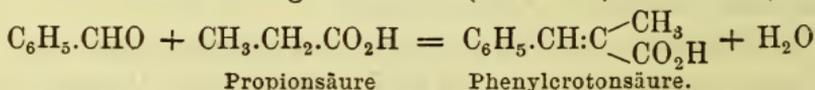
Bei dem letzteren Verfahren findet die Reaction wahrscheinlich zwischen dem Aldehyde und dem Natriumsalz statt (Ber. 14, 2120), indem zunächst durch Aldolcondensation (vgl. S. 189) eine  $\beta$ -Oxysäure entsteht:



welcher dann durch das Säureanhydrid Wasser entzogen wird:



In gleicher Weise wirken alle arom. Aldehyde (Aldehydphenole, Aldehydsäuren) mit den homologen Fettsäuren und mit vielen andern Verbindungen (vgl. S. 620). So entsteht aus Benzaldehyd mit dem Natriumsalz und dem Anhydride der Propionsäure Phenylcrotonsäure  $C_6H_5.C_3H_4.CO_2H$ , aus den Oxybenzaldehyden  $C_6H_4(OH).CHO$  mit Essigsäure die Cumarsäuren  $C_6H_4(OH).C_2H_2.CO_2H$  etc. Mit den höheren Fettsäuren findet die Condensation in der Weise statt, dass die 2 H-Atome dem mit Carboxyl verbundenen C-Atom entzogen werden (Ann. 204, 187 u. 208, 121):



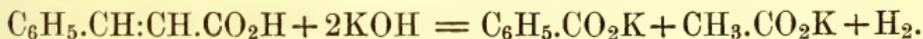
**Zimmtsäure**  $C_9H_8O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ , **Phenylacrylsäure** (*Acidum cinnamylcium*), findet sich im Peru- und Tolubalsam (S. 634), im Storax und in einigen Benzoëharzen. Sie entsteht: durch Oxydation ihres Aldehydes oder des Alkohols; durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf  $\beta$ -Bromstyrol; und aus Benzaldehyd mittelst Natriumacetat.

Man gewinnt die Zimmtsäure entweder synthetisch aus Benzaldehyd oder aus dem Storax (*Styrax officinalis*) — dem ausgepressten dicken Saft der Rinde von *Liquidambar orientalis*. Derselbe enthält neben einem Harz, etwas freier Zimmtsäure und Styrol  $C_8H_8$ , hauptsächlich Styracin (Zimmtsäure-zimmtester und Zimmtsäure-phenylpropylester, S. 614). Durch Kochen mit Wasser destillirt man das Styrol ab. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgekocht, um die Zimmtsäure zu entziehen; aus der restirenden Masse entzieht kalter Alkohol das Harz und es hinterbleibt das Styracin. Zur Gewinnung der Zimmtsäure kocht man Storax längere Zeit mit Natronlauge, wobei der gebildete Zimmtalkohol überdestillirt. Aus der filtrirten Lösung fällt man mittelst Salzsäure die Zimmtsäure und reinigt sie durch Destillation, oder Krystallisation aus Petroleumbenzin (vgl. Ann. 188, 194).

Zur Darstellung aus Benzaldehyd erhitzt man ein Gemenge desselben (3 Th.) mit Natriumacetat (3 Th.) und Essigsäureanhydrid (10 Th.) mehrere Stunden lang zum Sieden, versetzt mit Wasser und löst die Säure in Soda (Ber. 10, 68). Vortheilhafter erhitzt man Benzalchlorid  $C_6H_5.CHCl_2$  (1 Th.) mit Natrium- oder Kaliumacetat (2 Th.) auf  $180-200^\circ$ .

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen, ist geruchlos, schmilzt bei  $133^\circ$  und destillirt bei raschem Erhitzen fast unzersetzt gegen  $300^\circ$ . Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von  $17^\circ$ , leicht in heissem Wasser.

Die Salze der Zimmtsäure sind denen der Benzoësäure ähnlich; Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen gelben Niederschlag. Ihrem chemischen Charakter nach verhält sich die Zimmtsäure ganz ähnlich den Säuren der Acrylsäurereihe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure (v. S. 230):



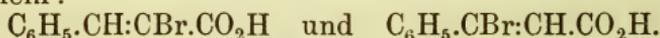
Durch Salpetersäure und Chromsäure wird sie zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt. Mit Wasser auf  $180-200^\circ$ , oder mit Kalk erhitzt, zerfällt sie in  $CO_2$  und Styrol.

Der Aethylester der Zimmtsäure  $C_9H_7O_2.C_2H_5$  ist eine bei  $271^\circ$  siedende Flüssigkeit; der Methylester schmilzt bei  $33,5^\circ$  und siedet bei  $263^\circ$ . Das Cinnamein, welches sich im Tolu- und Perubalsam findet, besteht aus Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzylester. Künstlich erhält man letzteren durch Erhitzen von zimmtsäurem Natrium mit Benzylchlorid. Er riecht aromatisch, krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen, schmilzt bei  $39^\circ$  und siedet gegen  $320^\circ$ .

Das Styracin, welches sich im Storax findet, ist der Zimmtsäureester des Zimmtalkohols  $C_8H_7.CO.O.C_9H_9$  (S. 681). Man gewinnt es aus dem Storax am besten, indem man denselben mit verdünnter Natronlauge bei  $30^\circ$  erwärmt, bis der Rückstand (Styracin) farblos geworden. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, schmilzt bei  $44^\circ$  und zersetzt sich beim Destilliren.

Als ungesättigte Säure vermag die Zimmtsäure noch zwei Affinitäten zu addiren. Mit Wasserstoff bildet sie Hydrozimmtsäure; mit Brom Dibromhydrozimmtsäure (Zimmtsäuredibromid), mit HBr- und HJ-Säure  $\beta$ -Brom- und Jodhydrozimmtsäure (S. 646); mit ClOH entsteht  $\beta$ -Phenyl-chlorhydracrylsäure (S. 658).

Durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung auf Zimmtsäuredibromid (S. 647) entstehen durch Austritt von HBr zwei isomere **Mono-bromzimmtsäuren**  $C_9H_7BrO_2$ , Phenylbromacrylsäuren, entsprechend den Formeln:



Man trennt die beiden Säuren durch fractionirte Fällung aus ihren Salzen oder mittelst der Ammoniumsalze (Ann. 154, 146).

Die sog.  $\alpha$ -Säure (von Glaser), deren  $NH_4$ -Salz schwer löslich ist und die zuerst gefällt wird, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei  $131^\circ$  und sublimirt. Ihr Aethylester siedet gegen  $290^\circ$ .

Die  $\beta$ -Säure, deren Salze meist zerfliesslich sind, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei  $121^\circ$  schmelzen. Beim Destilliren oder bei Erhitzen mit HJ-Säure auf  $100^\circ$  geht sie in die  $\alpha$ -Säure über. Die gleiche Umlagerung erleidet sie beim Aetherificiren mittelst Alkohol und HCl, wobei der Ester der  $\alpha$ -Säure gebildet wird. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung bilden beide Säuren Phenylpropionsäure (S. 684).

#### Nitrozimmtsäuren $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO_2H$ .

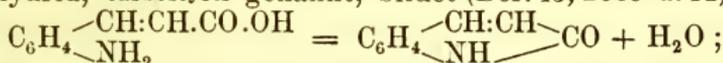
Beim Eintragen von Zimmtsäure in rauchende Salpetersäure entstehen Ortho- (60 %) und Para-nitrozimmtsäure, von denen erstere in heissem Alkohol leichter löslich ist; man trennt sie mittelst der Aethylester, indem man in die kalte alkoh. Lösung der Säuren HCl einleitet, wobei der Ester der Parasäure sich ausscheidet (vgl. Ber. 13, 2257).

Ferner können die 3 isomeren Säuren aus den entsprechenden Nitrobenzaldehyden mittelst Natriumacetat etc. (s. S. 680) gewonnen werden (Ber. 14, 830).

Die Parasäure (1, 4) schmilzt bei 285°, ist auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich und wird zu p-Nitro-benzaldehyd und -benzoësäure oxydirt. Durch Reduction bildet sie eine Paraamido-säure, die bei 175° schmilzt. Die Metasäure (1, 3) ist hellgelb, schmilzt bei 196° und giebt eine bei 180° schmelzende Amidosäure.

Die **Orthonitrozimmtsäure** ist in kaltem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 240° und sublimirt theilweise unzersetzt. Sie färbt conc. Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelblau. Ihr Aethylester schmilzt bei 44°. Mit Brom verbindet sie sich zu dem Dibromid  $C_9H_7Br_2(NO_2)O_2$ , das bei 180° schmilzt, mit Natronlauge Orthonitrophenylpropionsäure  $C_9H_5(NO_2)O_2$  (S. 684) bildet und gleich letzterer beim Erwärmen mit Traubenzucker in alkalischer Lösung Indigo giebt (wenig).

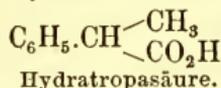
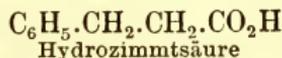
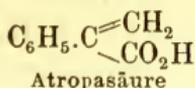
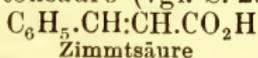
Durch Reduction der Nitrosäure entsteht die Orthoamidozimmtsäure, welche bei 158° schmilzt und durch Abspaltung von Wasser ihr Anhydrid, **Carbostyryl** genannt, bildet (Ber. 13, 2069 u. 14, 1916):



ebenso wie die Orthoamidohydrozimmtsäure Hydrocarbostyryl giebt (S. 647). Das Carbostyryl  $C_9H_7NO$  (vgl. Chinolin) krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 200° und sublimirt unzersetzt; durch Oxydation mit Chamäleon bildet es Isatin  $C_8H_5NO_2$  (S. 694).

Isomer mit der Zimmtsäure ist die **Atropasäure**  $C_9H_8O_2$ , welche aus Atropin, Tropasäure und Atrolactinsäure (S. 657) beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Barythydrat entsteht (Ann. 195, 147). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in monoklinen Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Aether,  $CS_2$  und Benzol, schmilzt bei 106° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure; durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Hydroatropasäure; mit HCl und HBr verbindet sie sich zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogenhydratropasäuren (S. 647).

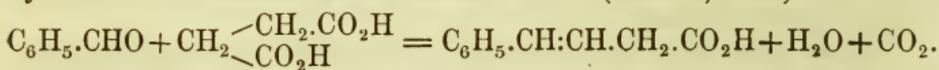
Die Atropasäure verhält sich zur Zimmtsäure wie die Hydratropasäure zur Hydrozimmtsäure oder die Methylacrylsäure zur gew. Crotonsäure (vgl. S. 232):



Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie, gleich allen ungesättigten Säuren, an der Stelle der zweiwerthigen Bindung und bildet Ameisensäure und  $\alpha$ -Toluylsäure  $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ , während die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure zerfällt.

Durch längeres Schmelzen oder Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure (in kleiner Menge schon beim Umkrystallisiren) wird die Atropasäure in 2 polymere Isatropasäuren  $(C_9H_8O_2)_2$  umgewandelt (bei 237 u. 206° schmelzend), die sehr schwer löslich und nicht mehr additionsfähig sind.

Phenylcrotonsäure  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH:C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$  entsteht aus Benzaldehyd und Propionsäure (vgl. S. 680) und durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäurebenzylester (vgl. S. 632). Schmilzt bei 78° und siedet bei 288°. Isomer mit ihr ist die bei 83° schmelzende Iso-phenylcrotonsäure  $C_{10}H_{10}O_2$ , welche beim Erhitzen von Benzaldehyd mit dem Natriumsalz und Anhydrid der Bernsteinsäure erhalten wird (Ber. 14, 1827):



Phenylangelikasäure  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:C \begin{matrix} C_2H_5 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ , aus Benzaldehyd und normaler Buttersäure, giebt mit Natriumamalgam die Phenylvaleriansäure  $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ , deren Orthonitroproduct durch Reduction eine Orthoamidosaure und durch Abspaltung von Wasser deren Anhydrid — das Aethylhydrocarbostyryl

$C_{11}H_{13}NO = C_6H_5 \begin{matrix} \text{CH}_2.CH.C_2H_5 \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$  bildet, welches leicht in Aethylchinolin  $C_9H_6(C_2H_5)N$  umgewandelt wird (analog der Bildung von Chinolin aus Orthonitrohydrozimmtsäure, S. 647).

Eine zweifach ungesättigte Säure ist die

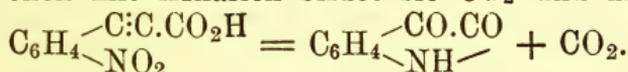
Phenylpropiolsäure  $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C:C.CO_2H$  (v. S. 239). Sie entsteht aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoh. Kali, aus Phenylacetylnatrium  $C_6H_5.C:CNa$  bei der Einwirkung von  $CO_2$ , aus  $\alpha$ -Bromstyrol mit  $CO_2$  und Natrium. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder  $CS_2$  in langen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 136—137° und sublimirt; unter Wasser schmilzt sie schon bei 80°. Mit Wasser auf 120° erhitzt zerfällt sie in  $CO_2$  und Phenylacetylen. Sie verbindet sich mit 4Br und giebt mit  $HgNa$  Hydrozimmtsäure.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure  $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H$  entsteht aus dem Dibromid der Orthonitrozimmtsäure

(S. 683) mit Natronlauge (Ber. 13, 2258), krystallisirt aus Wasser in Nadeln und zersetzt sich bei 155°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO<sub>2</sub> und Orthonitrophenylacetylen (S. 678). Ihr Aethylester bildet grosse Tafeln und schmilzt bei 60–61°. *Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln* (Traubenzucker und Kalilauge, xanthogensaures Kali etc.) *geht die Orthonitrophenylpropiolsäure in Indigoblau über* — Baeyer (Ber. 13, 2260):



Beim Kochen mit Alkalien bildet sie CO<sub>2</sub> und Isatin:

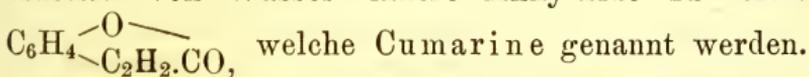


Beim Schütteln mit Schwefelsäure verwandelt sich die Orthonitrophenylpropiolsäure in die isomere Isatogensäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N.CO<sub>2</sub>H (die Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N wird Isatogen genannt), welche sehr leicht in CO<sub>2</sub> und Isatin zerfällt. Ihr Aethylester (aus Orthonitrophenylpropiolsäureester) bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 115° (Ber. 14, 1742).

Fügt man zu der Lösung von Orthonitrophenylpropiolsäure oder von Isatogensäure in Schwefelsäure Eisensulfat, so entsteht das sog. Indoin C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> — ein dem Indigo sehr ähnlicher Farbstoff.

### Oxysäuren.

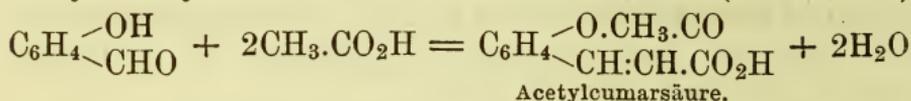
Die ungesättigten Oxysäuren oder Phenolsäuren, welche die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten, können synthetisch aus den Oxyaldehyden, wie C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).CHO mittelst der Fettsäuren aufgebaut werden (v. S. 680). Diejenigen Isomeren, welche zur Orthoreihe gehören, vermögen durch Austritt von Wasser innere Anhydride zu bilden, wie



Oxyphenylacrylsäuren C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).CH:CH.CO<sub>2</sub>H, Cumarsäuren:

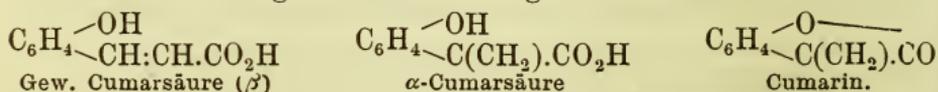
Die Paracumarsäure (1, 4) entsteht beim Kochen von Aloëextrakt mit Schwefelsäure. Synthetisch wird sie aus Paraoxybenzaldehyd mit essigsauerm Natron etc. erhalten; es entsteht hierbei zuerst die Acetylverbindung C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H, die mit Alkalien verseift die Säure giebt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 206° schmelzen. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydroparacumarsäure (S. 657) übergeführt; beim Schmelzen mit KOH zerfällt sie in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure.

Die **Orthocumarsäure** (1, 2) findet sich im Steinklee (*Melilotus officinalis*) neben *o*-Hydrocumarsäure, und in den Fahamblättern. Sie entsteht aus Orthoamidozimmtsäure mittelst salpetriger Säure; ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehyd mit Natriumacetat etc. erhalten (Ber. 10, 284):



Man gewinnt sie am leichtesten aus Cumarin durch andauerndes Kochen mit conc. Kalilauge oder leichter durch Erhitzen auf 160°. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 207°. Mit Natriumamalgam bildet sie Hydrocumarsäure; beim Schmelzen mit KOH zerfällt sie in Salicylsäure und Essigsäure. Die Lösungen ihrer Alkalisalze sind gelb gefärbt und fluoresciren grün. Die Acetylcumarsäure (s. oben) schmilzt bei 146° und wird durch Alkalien in Essigsäure und Cumarsäure gespalten. Beim Erhitzen zerfällt sie in Essigsäure und Cumarin. Die freie Cumarsäure bildet beim Erhitzen für sich kein Cumarin, sondern erst beim Erhitzen mit Essigsäurechlorid oder -anhydrid.

Verschieden von der Orthocumarsäure ( $\beta$ ) ist die sog.  $\alpha$ -Cumarsäure oder Cumarinsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , welche nur in ihren Salzen und Aethern besteht, und in freiem Zustande sogleich in Wasser und ihr Anhydrid, das Cumarin zerfällt. Ihre Beziehungen zu der gew. Cumarsäure sind ganz ähnlich denen der Maleinsäure zur Fumarsäure und noch nicht näher aufgeklärt. Sie finden vorläufig vielleicht in folgenden Formeln Ausdruck:



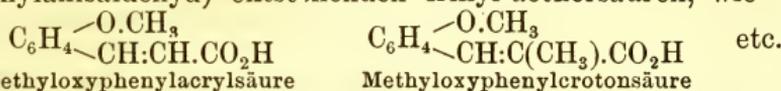
Die basischen Salze der  $\alpha$ -Cumarsäure (Cumarinsäure), wie  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa}).\text{C}_2\text{H}_2.\text{CO}_2\text{Na}$ , entstehen beim Kochen von Cumarin mit verdünnten Alkalien, und sind verschieden von den Salzen der gew. Cumarsäure, welche durch starkes Erhitzen mit conc. Alkalien erhalten werden (s. oben). Erhitzt man die ersteren Salze mit 1 Mol. Methyljodid so entsteht  $\alpha$ -Methylcumarsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CH}_3).\text{C}_2\text{H}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , welche bei 90° schmilzt, während die aus  $\beta$ -Cumarinsäure entstehende  $\beta$ -Methylcumarsäure bei 178° schmilzt. Durch stärkeres Erhitzen oder Kochen mit Salzsäure, wie auch durch Sonnenlicht, geht die  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure über. Die letztere

wird auch direct aus Methylsalicylaldehyd  $C_6H_4(O.CH_3).CHO$  mit Natriumacetat etc. erhalten. Durch Natriumamalgam werden beide in Methylhydrocumarsäure verwandelt. Ganz ähnlich verhalten sich die andern Alkylcumarsäuren, wie auch die homologen Cumarsäuren (Journ. Chem. Soc. 1877, 414, 1881. 409).

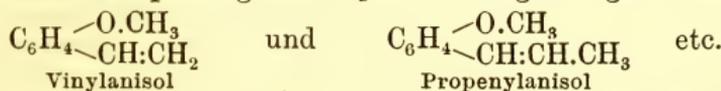
Das **Cumarin**  $C_9H_6O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C_2H_2 \diagup \end{matrix} CO$ , das Anhydrid der  $\alpha$ -Cumarsäure (Cumarinsäure) findet sich im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen (von *Dipterix odorata*), im Steinklee (*Melilotus officinalis*). Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; es entsteht zunächst Acetylcumarsäure, welche weiter in Essigsäure und Cumarin zerfällt (S. 686). Es löst sich in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Prismen, besitzt den Geruch des Waldmeisters, schmilzt bei  $67^\circ$  und destillirt bei  $290^\circ$ . Es löst sich unverändert in Kalilauge und bildet beim Erhitzen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure (s. oben). Durch Natriumamalgam wird es in Orthohydrocumarsäure (Melilotsäure) übergeführt.

In analoger Weise wie das Cumarin entstehen aus Salicylaldehyd mittelst der höheren Fettsäuren die homologen Cumarine (v. S. 680). **Propionyl-cumarin**  $C_{10}H_8O_2$ , mittelst Propionsäure, schmilzt bei  $90^\circ$  und siedet bei  $292^\circ$ . **Butyryl-cumarin**  $C_{11}H_{10}O_2$ , mittelst Buttersäure, schmilzt bei  $71^\circ$  und siedet bei  $299^\circ$ . Die aus ihm entstehende Ortho-butyrylcumarsäure  $C_6H_4(OH)_2.C_4H_7.CO_2H = C_{11}H_{12}O_3$  schmilzt bei  $174^\circ$ .

Die aus den Alkyl-oxybenzaldehyden (Methylsalicylaldehyd, Methylanisaldehyd) entstehenden Alkyl-aethersäuren, wie



bilden durch Abspaltung von  $CO_2$  Aether ungesättigter Phenole wie

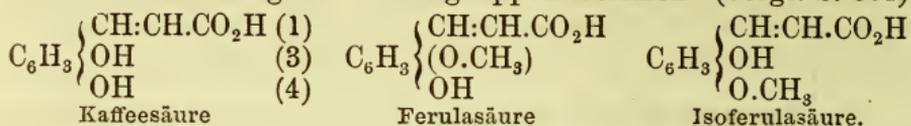


von denen letzteres das im Anisöl enthaltene Anethol (S. 623) darstellt.

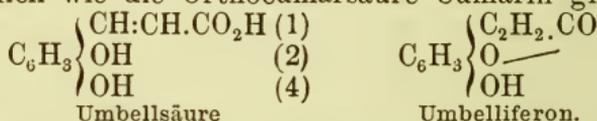
### Dioxyssäuren.

Dioxyphenylacrylsäuren sind die Kaffeesäure und ihre Methylaether: Ferula- und Isoferulasäure; ferner die Umbellsäure, deren Anhydrid das Umbelliferon darstellt. Die

erstern Säuren stehen in naher Beziehung zur Protocatechusäure und deren Aethern, der Vanillinsäure und Isovanillinsäure, indem sie dieselbe Stellung der Seitengruppen besitzen (vergl. S. 661):



In der Umbellsäure haben die Seitengruppen dieselbe Stellung wie in der  $\beta$ -Resorcyllsäure (S. 660); ein Hydroxyl befindet sich zur C-haltigen Seitenkette in der Orthostellung, und vermag daher die Umbellsäure ein inneres Anhydrid (das Umbelliferon) zu bilden, ähnlich wie die Orthocumarsäure Cumarin giebt:



Kaffeesäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 667) mit Kalilauge; künstlich wird sie aus Protocatechualdehyd durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, und Verseifen der zunächst gebildeten Diacetylverbindung erhalten. Sie krystallisirt in gelblichen Prismen und ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung reducirt beim Erwärmen Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferoxydlösung. Eisenchlorid bringt eine grüne Färbung hervor, welche nach Zusatz von Soda dunkelroth wird. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Kaffeesäure in Protocatechusäure und Essigsäure. Bei der trockenen Destillation bildet sie Pyrocatechin. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrokaffeesäure (S. 664) verwandelt.

Ferulasäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  stellt den dem Vanillin entsprechenden Methyl-phenolaether der Kaffeesäure dar. Sie findet sich in der Asa foetida, aus welcher sie durch Fällen der alkoh. Lösung mit Bleiacetat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelsäure gewonnen wird. Synthetisch ist sie aus Vanillin durch Erhitzen mit Natriumacetat etc. erhalten worden. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen und schmilzt bei  $169^\circ$ . Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefällt. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Oxydation ihrer Acetverbindung mit Kaliumpermanganat entsteht Acetvanillin.

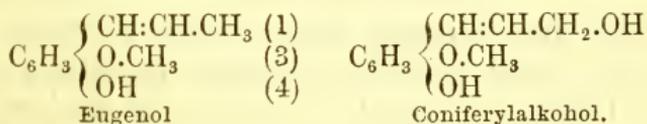
Isoferulasäure, Hesperitinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (s. oben) ist zuerst aus dem Glycoside Hesperidin erhalten worden und entsteht durch partielle Methylierung von Kaffeesäure (neben wenig Ferulasäure). Sie schmilzt bei  $228^\circ$  und zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Oxydation ihrer Acetylverbindung entsteht Isovanillinsäure; mit Natriumamalgam bildet sie Isohydroferulasäure (S. 664).

Durch weitere Methylierung von Ferula- und Isoferulasäure, wie auch von Kaffeesäure, entsteht die Dimethylkaffeesäure  $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_2H_2.CO_2H$ , welche bei  $181^\circ$  schmilzt und durch Chamäleonlösung zu Dimethylprotocatechusäure oxydirt wird. Die Methylenkaffeesäure  $C_6H_3\left(\overset{O}{\curvearrowright}CH_2\right).C_2H_2.CO_2H$  wird auch synthetisch aus Piperonal (S. 625) mittelst Natriumacetat etc. gewonnen.

Umbellsäure  $C_9H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2.C_2H_2.CO_2H$  (siehe oben) wird aus dem Umbelliferon durch Erwärmen mit Kalilauge auf  $70^\circ$  und Fällen mit Säuren erhalten; ein gelbes Pulver das sich gegen  $240^\circ$  zersetzt. Ihr dem Cumarin entsprechendes Anhydrid ist das Umbelliferon.

Umbelliferon  $C_9H_6O_3$ , Oxycumarin, findet sich in der Rinde von Daphne mezereum und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferaharze, wie Galbanum und Asa foetida. Synthetisch entsteht es aus  $\beta$ -Resorcyaldehyd  $C_6H_3(OH)_2.CHO$  mittelst Natriumacetat etc. (Ber. 12, 995). Es bildet feine Nadeln, die in heissem Wasser und Aether schwer löslich sind, schmilzt bei  $224^\circ$  und sublimirt unzersetzt; beim Erhitzen zeigt es einen Cumarinähnlichen Geruch. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Fluorescenz. In kalter Alkalilauge löst es sich unverändert auf; beim Erwärmen entsteht Umbellsäure. Durch Natriumamalgam wird es in Hydroumbellsäure (S. 663) übergeführt.

In naher Beziehung zur Ferulasäure stehen Eugenol und Coniferylalkohol (s. S. 625), welche dieselbe Stellung der Seitengruppen besitzen:



Das Eugenol  $C_{10}H_{12}O_2$  (Eugensäure, Nelkensäure) findet sich im Nelkenöl (aus den Blättern von *Caryophyllus aromaticus*), im Pimentöl (aus den Früchten von *Myrtus Pimenta*) und in einigen andern aetherischen Oelen. Das Nelkenöl ist ein Gemenge von Eugenol und Terpentinöl; beim Schütteln desselben mit alkoholischer Kalilösung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, dem Kaliumsalz des Eugenols, welche man abpresst, mit Alkohol wäscht und mit Säuren zerlegt. Das Eugenol bildet ein aromatisch riechendes Oel, das bei  $247^\circ$  siedet. Durch Eisenchlorid wird die alkoh. Lösung blau gefärbt. Es besitzt alle Eigenschaften eines Phenols; durch Säurechloride wird in ihm ein Wasserstoff ersetzt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure entweicht Methyljodid. Beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat entstehen Homovanillin, Vanillin und Vanillinsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen

zerfällt es in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Einwirkung von Methyljodid und Kalilauge entsteht Methyleugenol  $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_3H_5$ , das mit Chromsäuremischung oxydirt Dimethylprotocatechusäure bildet.

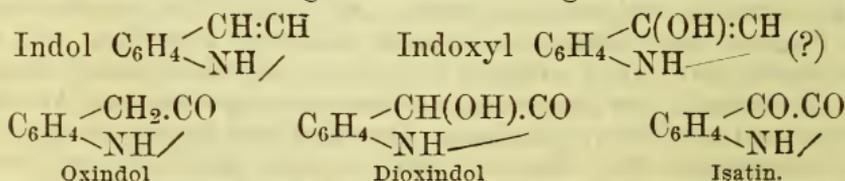
In naher Beziehung zum Eugenol steht das S. 687 erwähnte Anethol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH:CH.CH_3 \\ O.CH_3 \end{array} \right. (1, 4)$ .

Eine zweifach ungesättigte Säure ist die

Piperinsäure  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_3 \left( \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right) (CH_2).CH:CH.CH:CH.CO_2H$  mit derselben Stellung der Seitengruppen wie die Protocatechusäure. Ihr Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen des Alkaloides Piperin mit alkoh. Kalilösung in glänzenden Prismen aus. Die freie Säure ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, die bei  $217^\circ$  schmelzen. Mit 1 Aeq. der Basen bildet sie schwer lösliche Salze. Sie verbindet sich mit 4 Atomen Brom. Mit Chamäleonlösung erwärmt wird sie zu Piperonal (S. 625) oxydirt; mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Durch Chromsäurelösung wird sie vollständig verbrannt. Durch Natriumamalgam entsteht die Hydropiperinsäure  $C_{12}H_{12}O_4$ , welche bei  $76^\circ$  schmilzt. Sie verbindet sich mit 2 Atomen Brom und giebt dieselben Zeretzungsproducte wie die Piperinsäure.

### Indolgruppe.

Man fasst unter diesem Namen einige Verbindungen zusammen, die zuerst aus dem in naher Beziehung zu ihnen stehenden Indigoblau erhalten worden sind und welche als Derivate der einfachsten derselben, des Indols  $C_8H_7N$ , aufgefasst werden können, — daher auch ihre nicht ganz rationellen Bezeichnungen. Die wichtigsten derselben sind:

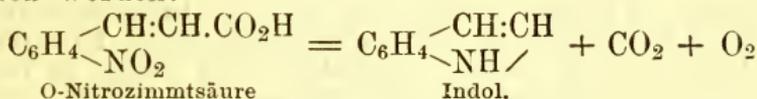


Die drei letzteren Körper stellen, ihren synthetischen Bildungsweisen entsprechend, die inneren Anhydride von Orthoamid-säuren des Benzols dar: das Oxindol das Anhydrid der Orthoamidophenyllessigsäure (s. S. 645), das Isatin das An-

hydrid der Orthoamidophenylglyoxylsäure (S. 649), während das Dioxindol von der Orthoamido-phenylglycolsäure oder Hydrindinsäure (S. 693) derivirt. Andererseits können sie in einander umgewandelt werden, sind zuerst aus dem Isatin erhalten worden und können schliesslich durch Reduction in Indol übergeführt werden. Alle diese Indolderivate enthalten eine aus 4 C-Atomen (von denen 2 dem Benzolkern angehören) geschlossene Kette, wie sie auch im Pyrrol  $C_4H_5N$  enthalten ist (v. S. 491), und kann daher das Indol auch als Benzolpyrrol bezeichnet werden. Das Vorhandensein der Imidgruppe NH wird durch die Bildung von Nitroso- und Acetylderivaten bestätigt. Durch Sprengung des Pyrrolringes (bei Oxydationen etc.) werden die Indolkörper in Orthoderivate der Benzoësäure übergeführt.

Eine solche durch ein Stickstoffatom geschlossene Kette, wie in den Pyrrolen und Indolen, ist erst bei 4 C-Atomen möglich, ähnlich wie in den Lactonen und im Phtalid (S. 655), ferner in den Anhydriden von Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Phtalsäure etc.) eine Kette von 4 C-Atomen durch Sauerstoff geschlossen ist (vgl. S. 487 u. 390). Ferner sind auch 6-gliedrige geschlossene Ketten möglich; so im Benzol  $C_6H_6$ , im Pyridin  $C_5H_5N$  und im Chinolin, ferner in den Cumarinen und namentlich im Hydrocumarin (S. 657). Dagegen scheint bei 7 Atomen eine ringförmige Verkettung nicht einzutreten (v. Ber. 13, 122 u. 14, 481).

**Indol**  $C_8H_7N$  ist zuerst aus reducirtem Indigo und aus Oxindol durch Destillation über Zinkstaub, ferner durch Erhitzen von Orthonitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile erhalten worden:



Aehnlich entsteht es aus verschiedenen alkylirten Anilinen und Orthotoluidinen (namentlich Diaethylorthotoluidin) beim Leiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren (Ber. 10, 1262). Ferner bildet es sich bei der Pankreasfäulniss von Albuminaten oder (neben Skatol) beim Schmelzen derselben mit Aetzkali und wird am besten nach dem erstern Verfahren gewonnen (gegen 0,5 %) (Ber. 8, 336).

Das Indol krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei  $52^\circ$  und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen  $245^\circ$ ; mit Wasserdampf ist es leicht

flüchtig. Es besitzt einen eigenthümlichen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch. Die alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Es ist eine schwache Base, deren Salze beim Kochen mit Wasser zerlegt werden. Fügt man zu der wässerigen Lösung etwas rauchende Salpetersäure, so wird sie roth gefärbt und scheidet ein rothes salpetersaures Salz von Nitrosoindol  $C_8H_6(NO)N$  ab. Mit Pikrinsäure bildet Indol (in Benzollösung) eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Leitet man durch in Wasser suspendirtes Indol Ozon, so scheidet sich nach einiger Zeit Indigoblau ab.

Polymer mit Indol ist das Diindol  $C_{16}H_{14}N_2$  (Indolin) das aus Indigoweiss durch Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub erhalten wird, bei  $140^\circ$  schmilzt und in gelben Nadeln sublimirt.

Ein Methylindol  $C_8H_6(CH_3)N$  ist wahrscheinlich das sog. Methylketol, welches durch Anhydridbildung des Orthoamido-benzylmethylketons (S. 627) erhalten wird (v. Ber. 14, 882):



Es krystallisirt in dünnen Blättchen, schmilzt bei  $56^\circ$ , riecht ähnlich wie Indol und zeigt auch ganz ähnliche Reactionen. Seine Dampfdichte bestätigt die Molecularformel  $C_9H_9N$  (Ber. 14, 1466). Durch Oxydation mit Chamäleon wird es (durch Spaltung des Pyrrolringes an der Stelle der zweiwerthigen Bindung) in Acetyl-orthoamidobenzoësäure  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow CO_2H \\ \searrow NH.CO.CH_3 \end{array}$  übergeführt (Ber. 14, 888).

Isomer mit Methylindol ist das Skatol  $C_9H_9N$ , das in den menschlichen Faeces (neben wenig Indol) vorkommt, durch Fäulnisgährung von Eiweiss entsteht und auch aus Indigoweiss (neben Indol) durch Destillation mit Zinkstaub gebildet wird. Es krystallisirt in Blättchen, die bei  $94^\circ$  schmelzen, und besitzt in reinem Zustande einen stechenden (nicht fäcalartigen) Geruch. Seine Constitution ist noch nicht aufgeklärt. Es entsteht wahrscheinlich aus der zunächst durch Fäulnis gebildeten Skatolcarbonsäure  $C_9H_8N.CO_2H$ , welche bei  $161^\circ$  schmilzt und in  $CO_2$  und Skatol zerfällt.

Oxindol  $C_8H_7NO$ , das innere Anhydrid der Orthonitrophenylessigsäure (S. 691) ist zuerst durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure, oder mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten worden. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei  $120^\circ$ . An der Luft oxydirt es sich leicht zu Dioxindol und reducirt beim Kochen ammoniak.

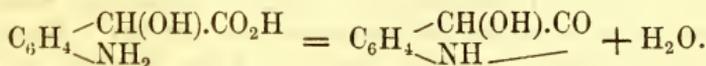
Silberlösung. Mit salpetriger Säure bildet es Nitrosooxindol  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{—CH(NO).CO} \\ \text{—NH—} \end{array}$ , das in langen goldgelben Nadeln krystallisirt und durch Zinn und Salzsäure zu Amidooxindol  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{—CH(NH}_2\text{).CO} \\ \text{—NH—} \end{array}$  reducirt wird. Letzteres wird durch Eisenchlorid leicht zu Isatin oxydirt.

Isomer mit Oxindol ist das Indoxyl  $C_8H_6(OH)N=C_6H_4 \begin{array}{l} \text{—C(OH):CH} \\ \text{—NH—} \end{array}$  (?) (vgl. Ber. 14, 1744), welches als Indoxylschwefelsäure im Harn von Säugethieren (namentlich nach Eingabe von Indol) vorkommt. Das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure  $C_8H_6N.O.SO_3K$ , im Harn vorkommend (früher Harnindican genannt), entsteht auch aus Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat  $S_2O_7K_2$  (vgl. S. 585) und krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen. Erwärmt man es mit verdünnten Säuren (namentlich bei Zusatz von Eisenchlorid), so bildet es Indigoblau (Blaufärbung von Harn durch Schwefelsäure).

Das freie Indoxyl entsteht beim Erwärmen von indoxylschwefelsaurem Kali mit verdünnten Säuren, ferner aus der Indoxylsäure beim Schmelzen oder Kochen mit Wasser. Es bildet ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel. In alkalischer Lösung oxydirt es sich schon an der Luft zu Indigoblau, schneller durch Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure  $2C_8H_7ON + 2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$ . Fügt man zu der Lösung von Indoxyl in Soda Orthonitrophenylpropionsäure, so entsteht beim Erwärmen sogleich Indigoblau, während in der Lösung von Indoxyl in Schwefelsäure Indoïn (S. 685) gebildet wird.

Die dem Indoxyl entsprechende Indoxylsäure  $C_8H_5(OH)N.CO_2H$ , welche aus ihrem Aethylester durch Schmelzen mit Aetznatron bei  $180^\circ$  erhalten wird, bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle, schmilzt unter Zersetzung bei  $122^\circ$  und zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $CO_2$  und Indoxyl. Ihr Aethylester  $C_{11}H_{11}NO_3$  entsteht aus Isatogensäureaethylester (S. 685) durch Reduction und aus Orthonitrophenylpropionsäureester mittelst Schwefelammonium. Krystallisirt in dicken Prismen, die bei  $120^\circ$  schmelzen. Beide werden leicht quantitativ in Indigoblau übergeführt.

Dioxindol  $C_8H_7NO_2$  ist das Anhydrid der in freiem Zustande nicht beständigen Hydrindinsäure  $C_8H_9NO_3$ , welche als Ortho-amido-phenylglycolsäure (Orthoamidomandelsäure, S. 655) aufgefasst werden muss, und die, aus ihren Salzen ausgeschieden, sogleich in Wasser und Dioxindol zerfällt:



Leichter gewinnt man das Dioxindol direct aus Isatin durch Kochen mit Wasser, etwas Salzsäure und Zinkstaub. Es ist in

Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt in farblosen Prismen, die sich leicht gelb färben, schmilzt bei  $180^{\circ}$  und zersetzt sich gegen  $195^{\circ}$  unter Bildung von Anilin. In wässriger Lösung oxydirt es sich unter Rothfärbung zu Isatyd und Isatin. Mit Basen und Säuren bildet es Salze; mit Chlor und Brom entstehen Substitutionsproducte. Mit salpetriger Säure entsteht die Nitrosoverbindung  $C_8H_6(NO)NO_2$ , die gegen  $300^{\circ}$  schmilzt und in weissen Nadeln sublimirt.

Das Natriumsalz der nicht beständigen Hydrindinsäure (s. oben) entsteht aus Isatin durch Einwirkung von Natriumamalgam und scheidet sich aus der conc. Lösung in glänzenden Krystallen  $C_8H_6NaNO_3 + H_2O$  ab. Beständiger als die freie Säure ist ihre Acetylverbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{---CH(OH).CO}_2\text{H} \\ \text{---NH.C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ , welche aus Acetylisatinsäure mit Natriumamalgam erhalten wird. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $142^{\circ}$  und geht durch weitere Reduction unter Abspaltung von Essigsäure in Oxindol über.

Isatin  $C_8H_5NO_2$  ist das Anhydrid der Orthoamidophenylglyoxyssäure (v. S. 690), welche auch Isatinsäure genannt wird. Es entsteht ferner aus Amidooxindol (S. 693) durch Oxydation mit salpetriger Säure oder Eisenchlorid, aus Isatogensäure durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser (S. 685), aus Carbostyryl  $C_9H_7NO$  durch Oxydation mit Chamäleon (S. 683). Man gewinnt es durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure oder Chromsäure (Ann. 190, 369), oder am leichtesten aus Orthonitrophenylpropionssäure durch Kochen mit Alkalien (S. 685 u. Ber. 13, 2260).

Das Isatin krystallisirt in gelbrothen Prismen, schmilzt und sublimirt theilweise unzersetzt. Es löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit rothbrauner, in kalten Alkalien mit violetter Farbe; kocht man die alkalische Lösung, so geht die violette Färbung in eine gelbe über und es entstehen Salze der Isatinsäure, aus denen durch Mineralsäuren Isatin gefällt wird.

Durch Silbernitrat wird aus der ammoniakalischen Lösung des Isatins das Silbersalz  $C_8H_4AgNO_2$  als rother Niederschlag gefällt. Als Keton verbindet sich das Isatin mit Alkalibisulfiten zu krystallinischen Verbindungen. Durch salpetrige Säure oder Salpetersäure wird es zu Nitrosalicylsäure oxydirt. Beim Destilliren mit Kalihydrat entsteht Anilin. Beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure wird es zu Dioxindol reducirt. Mit Zink und Schwefelsäure oder Schwefelammonium entsteht

Isatyd  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , das sich als farbloses Pulver ausscheidet und in ähnlicher Beziehung zum Isatin steht, wie Indigoweiss zum Indigoblau.

Fügt man zu der Lösung von Isatin in conc. Schwefelsäure etwas Benzol, so färbt sie sich intensiv blau; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Indophenin  $C_{20}H_{15}NO$  ab, das dem Indigoblau sehr ähnlich ist. Aehnliche Verbindungen entstehen auch mit den homologen Benzolen, mit Phenolen und tertiären Anilinen (Ber. 12, 1310).

Durch Chlor und Brom entstehen Substitutionsproducte des Isatins, die sich ganz analog dem Isatin verhalten. Beim Nitriren in der Kälte entsteht Nitroisatin  $C_8H_4(NO_2)NO_2$ , rothgelbe Nadeln, die gegen  $280^\circ$  schmelzen.

Erwärmt man Isatin mit  $PCl_5$  und Benzol, so entsteht, ähnlich der Bildung der Imidchloride (S. 254) das Isatin-

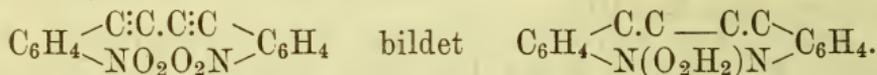
chlorid  $C_8H_4NOCl = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CCl \\ N = \\ \diagdown \end{matrix}$  das in braunen Nadeln

krystallisirt und sich in Aether, Alkohol, Eisessig mit blauer Farbe löst. Durch Einwirkung von Zinkstaub oder HJ-Säure auf die Lösung in Eisessig wird das Isatinchlorid in Indigoblau  $C_{16}H_{10}N_2O_2 (= 2C_6H_4C_2ONH)$  verwandelt. In gleicher Weise entstehen aus den substituirten Isatinen Substitutionsproducte des Indigoblaus (Dibrom-, Dinitroindigo), welche dem Indigoblau ganz ähnlich sind — Baeyer (Ber. 12, 456).

Durch Einwirkung von Zinkstaub und Wasser oder von  $PCl_3$ , Acetylchlorid und Phosphor wird aus Isatinchlorid neben wenig Indigoblau das isomere Indigopurpurin gebildet.

In naher genetischer Beziehung zu den Indolkörpern steht das **Indigoblau**, der blaue Farbstoff des käuflichen Indigo, welchem seiner Dampfdichte entsprechend die Molecularformel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  zukommt. Bei allen seinen künstlichen Bildungsweisen aus den Indolkörpern (aus Indol mittelst Ozon, S. 692; aus Indoxyl, Indoxylschwefelsäure und Indoxylsäure, S. 693; aus Isatin und Isatinchlorid, s. oben) findet daher eine Verkettung von zwei Indolgruppen (mit 8 Atomen Kohlenstoff) statt. Dasselbe geschieht bei der Bildung des Indigoblaus aus der Orthonitrozimmtsäure und deren Derivaten, wie Nitrophenylglycidsäure (S. 658). Besonders wichtig ist die leichte und quantitative Entstehung von Indigoblau

aus Orthonitrophenylpropionsäure durch alkalische Reduktionsmittel (S. 685), da dieses Verfahren in der Färberei zum künstlichen Indigoaufdruck Anwendung findet (s. S. 698). In theoretischer Beziehung bemerkenswerther ist die Bildung des Indigoblau aus Orthodinitro-diphenyldiacetylen durch Einwirkung von Schwefelsäure und Schwefelammonium (S. 679):



Es folgt hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Verkettung der zwei Indolgruppen durch die C-Atome der Seitenketten bewirkt ist und dass das Diphenyldiacetylen den Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau darstellt. In welcher Weise weiter die 2 N-, 2 H- und 2 O-Atome mit den 4 Kohlenstoffatomen im Indigoblau verkettet sind, ist noch nicht sicher festgestellt. Die Kenntniss der Indolkörper und die synthetischen Bildungsweisen des Indigoblau sind im Wesentlichsten das Ergebniss der Untersuchungen von A. Baeyer (v. Ber. 13, 2254).

Das Indigoblau  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , auch Indigotin genannt, bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen **Indigo**, welches aus verschiedenen Indigoferaarten und aus Waid (*Isatis tinctoria*) gewonnen wird. Es findet sich in diesen Pflanzen in Form eines Glycosides, Indican genannt, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch die Einwirkung eines Fermentes (wenn man die Pflanzentheile mit Wasser übergossen der Einwirkung der Luft aussetzt) unter Abspaltung einer Glycoseart in Indigoblau übergeht, das sich als Pulver absetzt.

Der käufliche Indigo ist ein Gemenge mehrerer Substanzen, von denen nur das Indigoblau technischen Werth besitzt. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure wird demselben *Indigoleim* entzogen; verdünnte Kalilauge extrahirt dann das *Indigobraun*, welches durch Schwefelsäure als braune Masse gefällt wird. Aus dem Rückstand wird durch kochenden Alkohol das *Indigoroth* entzogen, ein rothes Pulver, das sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe löst. Es hinterbleibt fast reines Indigoblau.

Aus dem käuflichen Indigo kann das Indigoblau durch vorsichtige Sublimation erhalten werden, wobei indessen der

grösste Theil Zersetzung erleidet. Vortheilhafter gewinnt man es, indem man Indigo zunächst zu löslichem Indigoweiss reducirt, welches dann in der alkalischen Lösung sich an der Luft zu Indigoblau oxydirt.

Die Reduction des Indigo geschieht am besten mittelst Traubenzucker. Fein zerriebener Indigo wird mit dem gleichen Gewicht Traubenzucker gemengt, mit concentr. Natronlauge ( $1\frac{1}{2}$  Th.) und heissem Alkohol oder Wasser (150 Th.) übergossen und in einer ganz damit gefüllten geschlossenen Flasche einige Stunden stehen gelassen. Die klare gelbe Lösung wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Luft geschüttelt (Ann. 195, 305).

Das Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver mit röthlichem Schimmer dar, das durch Druck kupferroth und metallglänzend wird; sublimirt bildet es kupferrothe, metallisch glänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether, in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, geruchlos und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe und kann aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt werden. Aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln. Bei  $300^{\circ}$  verwandelt es sich in einen dunkelrothen Dampf. Beim Kochen mit Kalilauge und Manganhyperoxyd bildet es Anthranilsäure (S. 640); beim Destilliren mit Kalihydrat entsteht Anilin.

Isomer mit Indigoblau sind Indigopurpurin (S. 695), Indirubin, das durch Einwirkung von Soda auf die alkoholische Lösung eines Gemenges von Indoxyl  $C_8H_7NO$  und Isatin  $C_8H_5NO_2$  entsteht, und das Indin, welches aus Isatid (S. 695) mit alkoh. Kali und durch Kochen von Dioxindol mit Glycerin erhalten wird. Sehr ähnlich dem Indigoblau sind Diisatogen  $C_{16}H_8N_2O_4$  (S. 679) und das aus Isatogensäure entstehende Indoïn  $C_{32}H_{20}N_4O_5$  (S. 685).

Indigoweiss  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  entsteht durch Reduction von Indigoblau (siehe oben). Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure (bei Abschluss von Luft) als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst. An der Luft oxydirt es sich schnell zu Indigoblau. Beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub bildet es Diindol.

Durch Lösen von Indigoblau in conc. Schwefelsäure (8—15 Th.) und längeres Erwärmen entstehen Indigomonosulfosäure

$C_{16}H_9N_2O_2 \cdot SO_3H$  (Phönicinschwefelsäure) und Indigodisulfosäure  $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$  (Coerulinschwefelsäure). Erstere wird aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt, das in reinem Wasser und Alkohol löslich ist, nicht aber in verdünnten Säuren. Mit Basen bildet sie purpurrothe Salze, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen.

Die Disulfosäure wird durch Erwärmen von Indigo mit stark rauchender Schwefelsäure gewonnen. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch reine Wolle absorbirt und kann letzterer wieder durch Ammoniumcarbonat entzogen werden. Ihre Alkalisalze, wie  $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$ , sind in Salzlösungen schwer löslich und werden aus der Lösung durch kohlen saure und essigsäure Alkalien als dunkelblaue Niederschläge gefällt. Sie bilden das im Handel meist in Teigform vorkommende Indigocarmin. Durch Reduction bilden die Indigosulfosäuren, ganz ähnlich wie Indigoblau, Indigoweiss-sulfosäuren.

Das Färben der Zeuge (Wolle) mit Indigo geschieht nach zwei Verfahren: man taucht die Wolle in die wässrige Lösung der Indigodisulfosäure (Sächsischblau-Färberei), oder man verwandelt das Indigoblau durch Gährung in Indigoweiss (Indigküpen), tränkt damit das Gewebe und setzt es der Luft aus, wobei das regenerirte Indigoblau sich in den Fasern absetzt. Beim Zeugdruck wird an Stelle von Indigo vortheilhafter ein Gemenge von Ortho-nitrophenylpropiolsäure mit einem alkal. Reduktionsmittel (xanthogensaures Kali etc.) angewandt, aus welchem beim Dämpfen Indigoblau gebildet wird.

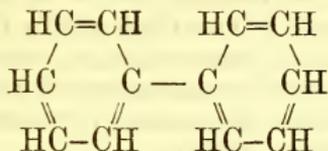
### Derivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Ogleich im Allgemeinen sehr beständig, besitzen die Benzole doch in hohem Grade die Fähigkeit unter Austritt von Wasserstoff sich theils direct, theils durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome zu vereinigen. Von den so entstehenden Kohlenwasserstoffen leiten sich weiter, ganz wie von Benzol, zahlreiche Derivate ab.

Wir unterscheiden unter ihnen folgende 4 Gruppen: 1) mit direct verbundenen Benzolkernen; 2) mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen; 3) mit durch 2 C-Atomen verbundenen Benzolkernen; 4) mit condensirten Benzolkernen.

## 1) Derivate mit direct verbundenen Benzolkernen.

## Diphenylgruppe. \*)

Diphenyl  $C_{12}H_{10} = C_6H_5.C_6H_5$ .

Das Diphenyl entsteht durch Einwirkung von Natrium auf die Lösung von Brombenzol in Aether oder Benzol:  $2C_6H_5Br + Na_2 = C_{12}H_{10} + 2NaBr$ . Am besten gewinnt man es beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine rothglühende Eisenröhre, welche mit Bimsteinstücken gefüllt ist; man erhält gegen 50 % des angewandten Benzols an Diphenyl (v. Ber. 9, 547 und 10, 1602). In geringer Menge bildet sich das Diphenyl auch beim Destilliren von Benzoësäure mit Kalk und beim Erhitzen von Phenolkalium mit benzoësaurem Kalium. Es findet sich im Steinkohlentheeröl in dem von 240—260 ° siedenden Antheil.

Das Diphenyl krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen farblosen Blättern, schmilzt bei 70,5 ° und siedet bei 254 °. In Eisessig gelöst wird es durch Chromsäureanhydrid zu Benzoësäure oxydirt.

Bei der Einwirkung der Halogene, von Salpetersäure und Schwefelsäure, entstehen *Mono-* und *Di-substitutionsproducte*. In den ersteren, wie  $C_{12}H_9Br$ ,  $C_{12}H_9(NO_2)$ ,  $C_{12}H_9SO_3H$ , stehen die substituierenden Gruppen zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in der Parastellung. Durch Oxydation mit Chromsäure entstehen aus ihnen Paraderivate der Benzoësäure, indem die andere Benzolgruppe zerstört wird. Die Biderivate, wie  $C_{12}H_8Br_2$ , entstehen in zwei isomeren Modificationen; vorherrschend werden Diparaderivate gebildet, in welchen beide Seitengruppen zu der Verbindungsstelle in der Parastellung stehen. Bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sie zwei Paraderivate der Benzoësäure; so entsteht aus Bromnitrodiphenyl Parabrom- und Paranitrobenzoësäure.

\*) Eine Zusammenstellung der Diphenylderivate s. Ann. 207, 363.

Durch energische Chlorirung (Erhitzen mit  $\text{JCl}_3$ ) von Diphenyl wie auch von Diphenylderivaten (vgl. S. 506) entsteht Perchlordiphenyl  $\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$ ; glänzende Tafeln oder Prismen die über  $270^\circ$  schmelzen und über  $440^\circ$  sieden. Gleich dem Perchlorbenzol ist es sehr beständig und erleidet keine weitere Spaltung.

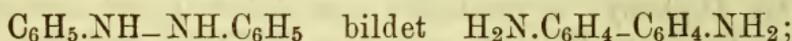
Durch Nitriren von Diphenyl in der Kälte oder in der Lösung von Eisessig entstehen 2 Nitrodiphenyle  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NO}_2)$ ; die Paraverbindung ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei  $113^\circ$ , siedet bei  $340^\circ$  und giebt mit Chromsäuremischung oxydirt Paranitrobenzoësäure. Das andere Nitrophenyl (wahrscheinlich Ortho) bildet bei  $37^\circ$  schmelzende Tafeln.

Mit rauchender Salpetersäure entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrodiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2$ ; ersteres (Dipara) ist in heissem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei  $233^\circ$ , letzteres schmilzt bei  $93,5^\circ$ .

Durch Reduction der Nitroproducte mittelst Zinn und Salzsäure entstehen Amidproducte.

Amidodiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$ , Xenylamin, aus Paranitrodiphenyl, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Blättchen, schmilzt bei  $49^\circ$  und siedet bei  $322^\circ$ .

Diamidodiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ , Benzidin (dipara) entsteht: durch Reduction von  $\alpha$ -Dinitrodiphenyl; durch Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin; durch moleculare Umlagerung von Hydrazobenzol beim Stehen mit Säuren (S. 568):

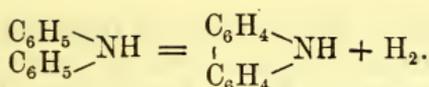


ferner aus Azobenzol durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$ , und beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die alkoholische Lösung desselben, wobei zunächst wahrscheinlich Hydrazobenzol gebildet wird.

Das Benzidin löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei  $188^\circ$  und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es bildet mit 2 Aeq. der Säuren Salze; das schwefelsaure Salz  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2\text{.SO}_4\text{H}_2$  ist in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit  $\text{MnO}_2$  und verdünnter Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt.

Ein isomeres Diamidodiphenyl (Diphenylin), aus  $\beta$ -Dinitrodiphenyl und (neben Benzidin) durch Reduction von Azobenzol mit Zinn und Salzsäure entstehend, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $45^\circ$ . (Ann. 207, 354).

Diphenylimid, Carbazol  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$  entsteht beim Leiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch eine glühende Röhre:



Es findet sich in der bei 320—360° siedenden Fraction des Rohanthracens und entsteht als Nebenproduct bei der Anilinfabrikation. Das Carbazol löst sich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, krystallisirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei 238° und destillirt bei 351°. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Oxydationsmittel dunkelgrün gefärbt. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die in rothen Nadeln krystallisirt und bei 186° schmilzt. Mit Essigsäureanhydrid bildet es die Acetylverbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , die bei 69° schmilzt. Die Nitrosoverbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NO}$ , durch Einwirkung von  $\text{KNO}_2$  auf die Lösung von Carbazol in Aether und Essigsäure entstehend, bildet lange goldgelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen; mit Säuren oder Alkohol gekocht regenerirt sie Carbazol.

Das Stickstoffatom im Carbazol ist wahrscheinlich an zwei Orthostellungen der beiden Benzolkerne des Diphenyls gebunden und bildet mit je 2 C-Atomen derselben eine geschlossene Kette, wie sie im Pyrrol (S. 493) enthalten ist. Ganz analog dem Carbazol ist das Phenylnaphtylcarbazol  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_{10}\text{H}_8 \end{array} \text{NH}$ , welches in den Anthracenrückständen vorkommt und künstlich aus  $\beta$ -Phenylnaphtylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  erhalten wird. Es ist grünlich gelb gefärbt und schmilzt bei 330°. Isomer mit Carbazol ist das Acridin  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$ , welches ebenfalls in Rohanthracen enthalten ist und im Unterschiede zum Carbazol eine Base darstellt; es wird als Chinolinderivat betrachtet werden.

Durch Destillation der Calciumsalze der Azobenzoësäuren (ortho, meta und para) entsteht das Azodiphenylen  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N}_2$ , das in gelben Nadeln sublimirt und bei 170° schmilzt.

Durch Erwärmen von Diphenyl mit Schwefelsäure entsteht eine Mono- und eine Disulfosäure  $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{H})_2$ ; erstere entsteht nur bei sehr wenig Schwefelsäure. Die Disulfosäure (para) krystallisirt in zerfliesslichen Prismen und schmilzt bei 72,5°. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole.

Oxydiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ , Diphenylol, entsteht auch aus schwefelsaurem Amidodiphenyl durch Diazotirung. Es sublimirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 165°. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön grüner Farbe.

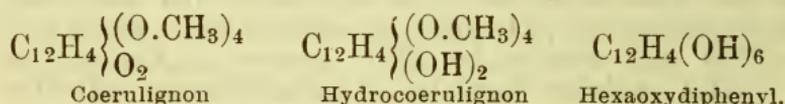
Diphenole  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2$ . Die Dipara-verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  ( $\gamma$ ) entsteht aus Benzidin mittelst der Diazoverbindung und aus Diphenyldisulfosäure durch Schmelzen mit Aetzkali; krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 272° schmelzen

und über 360° sieden. Ein isomeres Diphenol ( $\delta$ ), aus Phenol-ortho- und parasulfosäure durch Schmelzen mit Kali entstehend (Ber. 13, 2233), schmilzt bei 161°. Zwei weitere Diphenole ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) sind durch Schmelzen von Phenol mit Kali erhalten worden;  $\alpha$ -schmilzt bei 123°,  $\beta$ - bei 190°.

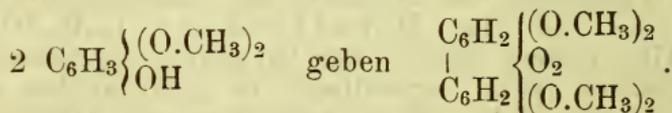
Diphenylenoxyd  $C_{12}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \diagup O \diagdown$  entsteht durch Erhitzen von Phosphorsäure-phenylester mit Kalk, oder leichter durch Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 81° und destillirt bei 287°.

Diphenylensulfid  $C_{12}H_8S = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \diagup S \diagdown$  entsteht aus Phenylsulfid und Phenyldisulfid (S. 587) beim Destilliren durch eine glühende Röhre. Glänzende Nadeln oder Blättchen, die bei 97° schmelzen und bei 332° destilliren. Durch Chromsäuremischung wird es zu Diphenylensulfon  $C_{12}H_8 \cdot SO_2$  oxydirt.

Ein Derivat des Hexaoxydiphenyls ist das Coerulignon oder Cedrret  $C_{16}H_{16}O_6$ :



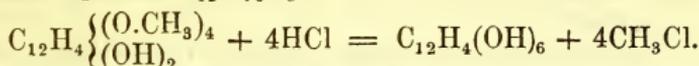
Das Coerulignon scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 611) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:



Das Coerulignon ist in den gew. Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön kornblauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon

ein Chinonkörper, verhält sich zum Hydrocoerulignon ähnlich wie Chinon zum Hydrochinon und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden (s. S. 601).<sup>•</sup>

Das Hydrocoerulignon  $C_{16}H_{18}O_6$  krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in farblosen Blättchen, schmilzt bei  $190^\circ$  und destillirt fast unzersetzt. Es ist ein zweiwerthiges Phenol. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder HJ-Säure zerfällt es in Methylchlorid und Hexaoxydiphenyl  $C_{12}H_{10}O_6$ :



Letzteres krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättern. In Kalilauge löst es sich mit schön blauvioletter Farbe. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm eine Hexaacetylverbindung. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Diphenyl.

Destillirt man Diphenyl-monosulfo- und disulfosaures Kalium mit Cyankalium, so entstehen die Nitrile  $C_{12}H_9.CN$  und  $C_{12}H_8(CN)_2$ ; ersteres schmilzt bei  $85^\circ$ , letzteres bei  $234^\circ$ . Durch Verseifen mit alkoholischem Kali oder mit Salzsäure bilden sie die entsprechenden Diphenylcarbonsäuren.

Diphenylcarbonsäure  $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$  (para) entsteht auch durch Oxydation von Diphenylbenzol (S. 706) mit  $CrO_3$  und Eisessig und von Phenyltolyl (S. 706) mit Salpetersäure, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirtten Nadeln und schmilzt bei  $218^\circ$ . Mit Kalk erhitzt bildet sie Diphenyl; durch Oxydation mit  $CrO_3$  entsteht Terephtalsäure.

Eine isomere Säure, die sog. Phenylbenzoëssäure  $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$  (ortho) entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat (S. 704). Sie schmilzt bei  $110-111^\circ$ ; mit Kalk erhitzt bildet sie wieder Diphenylenketon.

Diphenyldicarbonsäure  $\begin{array}{c} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{array}$  (dipara) entsteht aus Diphenyl-

dicyanid und durch Oxydation von Ditolyl mittelst Chromsäure in Eisessiglösung; sie bildet ein in Alkohol und Aether unlösliches, amorphes weisses Pulver, das sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Ihr Baryum- und Calciumsalz ist in Wasser fast unlöslich; der Diaethylester schmilzt bei  $112^\circ$ . Mit Kalk erhitzt bildet sie Diphenyl.

Die isomere sog. Diphensäure  $\begin{array}{c} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{array}$  (diortho) entsteht

durch Oxydation von Phenanthren und Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung, sowie des letzteren mit Kaliumpermanganat oder durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung. Sie ist in heissem

Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 229° und sublimirt. Ihr Ba- und Ca-Salz ist in Wasser leicht löslich; der Diaethyl-ester schmilzt bei 42°. Durch Chromsäuremischung wird die Diphensäure verbrannt. Beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sie Diphenyl. Beim Erwärmen von Diphensäure mit Acetylchlorid,  $\text{PCl}_5$  oder Schwefelsäure entsteht ihr Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_8 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ , das bei 220° schmilzt und beim Destilliren in  $\text{CO}_2$  und Diphenylenketon zerfällt.

Eine Diamidodiphensäure  $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  entsteht durch moleculare Umlagerung von Meta-hydrazobenzoësäure (vgl. S. 642) und durch Reduction von  $\alpha$ -Dinitrodiphensäure (aus Diphensäure und aus Dinitrophenanthrenchinon). Sie schmilzt theilweise gegen 170° unter Umwandlung in eine andere Amidosäure. Beim Destilliren mit Baryt oder Kalk bildet sie Benzidin (neben Diamidofluoren); durch Elimination der  $\text{NH}_2$ -Gruppe geht sie in Diphensäure über. Es folgt hieraus, dass letztere (wie auch das Phenantren, s. dieses) ein Diorthoderivat des Diphenyls darstellt.

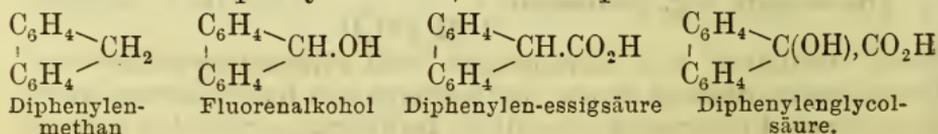
Eine isomere Isodiphensäure, welche bei 216° schmilzt, ist aus Fluoranthren erhalten worden (Ann. 200, 20).

Beim Erhitzen von Diphensäure (wie auch Isodiphensäure) oder von Phenylbenzoësäure mit Kalk entsteht das Diphenylenketon

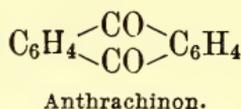
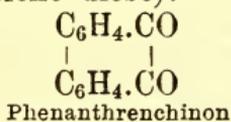
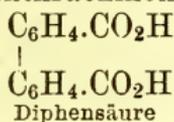
$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O} = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{CO}$ , welches auch durch Oxydation von Diphe-

nylenmethan (S. 705) mittelst Chromsäuremischung und durch Erhitzen von Anthrachinon und Phenanthrenchinon mit Aetzkalk erhalten wird (Ann. 196, 45). Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in grossen gelben Prismen, schmilzt bei 84° und siedet bei 337°. Durch Chromsäuremischung wird es völlig verbrannt, mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet es Phtalsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Phenylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 703) übergeführt.

Analog dem Diphenylenketon existirt eine Reihe von Verbindungen, Diphenylderivate, in welchen 2 H-Atome der Diphenylgruppe (und zwar beide in der Orthostellung zur Bindungsstelle der Diphenylgruppe befindlich, vgl. Ber. 11, 1214) durch 1 C-Atom ersetzt sind. Es gehören hierher, ausser dem Diphenylenketon, die Körper:



Solche Diphenylen-diorthoderivate sind auch das Carbazol und das Diphenylenoxyd (S. 702). In naher Beziehung zu den Diphenylderivaten, wie  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}$  oder  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_2$  stehend, entstehen sie aus denselben häufig beim Erhitzen durch eine Orthocondensation der zwei Phenylgruppen (vergl. S. 556) unter Austritt von 2 H-Atomen. In der Diphensäure (S. 703) befinden sich ebenfalls die zwei  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen in der Orthostellung; sie steht in naher Beziehung zum Phenanthrenchinon und Anthrachinon (siehe diese):



Diphenylmethan  $\text{C}_{13}\text{H}_{10} = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_2$  Fluoren, findet sich im

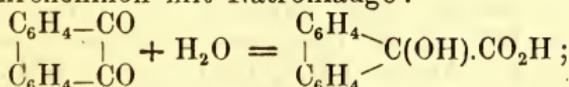
Steinkohlentheer (bei 300—305° siedend) und entsteht beim Durchleiten von Diphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$  durch eine glühende Röhre, ferner beim Erhitzen von Diphenylketon mit Zinkstaub oder mit HJ-Säure und Phosphor auf 160°. (Ueber den Nachweis von Fluoren neben Phenanthren und Anthracen s. Ber. II, 203.)

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Blättern, die violett fluoresciren, schmilzt bei 113° und siedet bei 295°. Mit Pikrinsäure giebt es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 80—82° schmilzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es Diphenylketon.

Fluorenalkohol  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH.OH}$  entsteht aus Diphenylketon durch

Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoh. Lösung und durch Erhitzen von Diphenylglycolsäure-natrium auf 120°. Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in sechseitigen Tafeln, schmilzt bei 153°. Mit Chromsäurelösung oxydirt bildet es wieder Diphenylketon. Durch conc. Schwefelsäure oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird er intensiv blau gefärbt und bildet den Fluorenaether  $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{O}$ , der bei 290° schmilzt.

Diphenylglycolsäure  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C(OH).CO}_2\text{H}$  entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge:



wobei eine ähnliche Atomumlagerung stattfindet wie beim Ueber-

gange von Benzil in Benzilsäure (S. 740). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen die bei 162° schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet; es entsteht hierbei durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Fluorenaether, der auch beim Erhitzen der freien Säure über ihren Schmelzpunkt gebildet wird. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Diphenylenketon oxydirt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 120° wird die Diphenylenglycolsäure zu

Diphenylenessigsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Fluorencarbonsäure, redu-

cirt. Sie ist in Wasser unlöslich, bildet undeutlich Krystalle und schmilzt gegen 220°. Ihr Aethylester schmilzt bei 165°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, leichter mit Natronkalk, zerfällt sie in CO<sub>2</sub> und Diphenylenmethan.

Phenyltolyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub> (para) entsteht ähnlich dem Diphenyl durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Brombenzol und Parabromtoluol in Aether gelöst. Es bildet eine gegen 265° siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,015, die unter 0° erstarrt. Durch Oxydation bildet es Diphenylcarbonsäure (S. 703) und Terephtalsäure.

Ditolyl C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> = CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub> (dipara) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol. Löst sich leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 121° und destillirt unzersetzt. Durch Oxydation bildet es Diphenyldicarbonsäure (S. 703).

Diphenylbenzol C<sub>18</sub>H<sub>14</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Diphenylphenylen, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Dibrombenzol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>(1,4) und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, und beim Durchleiten eines Gemenges von Diphenyl und Benzol durch glühende Röhren, — in letzterm Falle neben dem isomeren Isodiphenylbenzol; beide entstehen daher auch bei der Darstellung von Diphenyl (Ber. II, 1755).

Diphenylbenzol ist in heissem Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Benzol, krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 205°, sublimirt leicht und siedet bei 400°. Durch CrO<sub>3</sub> in Eisessiglösung wird es zu Diphenylcarbonsäure (S. 703), sodann zu Terephtalsäure oxydirt. Das isomere Isodiphenylbenzol schmilzt bei 85° und siedet gegen 360°. Durch CrO<sub>3</sub> in Eisessig wird es zu Benzoësäure und einer isomeren Diphenylcarbonsäure oxydirt.

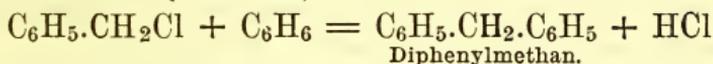
Triphenylbenzol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (1, 3, 5) entsteht aus dem Acetophenon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>3</sub> beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder auch beim Einleiten von HCl, durch eine ganz ähnliche Condensation wie das Mesitylen aus Aceton CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub> (vgl. S. 504). Es krystallisirt aus Aether in grossen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 169° und destillirt über 360°.

2) Derivate mit durch 1 C-Atom gebundenen Benzolkernen.

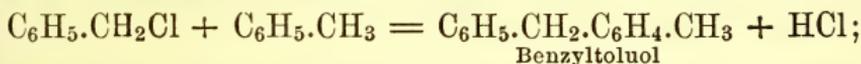
### Diphenylmethanderivate.

Verbindungen, in denen zwei Benzolreste durch 1 Kohlenstoffatom mit einander verkettet sind, entstehen nach folgenden Methoden:

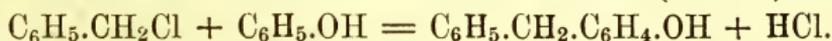
1) Zu einem Gemenge von Benzylchlorid und Benzol fügt man Zinkstaub und erwärmt; es beginnt dann eine lebhaftere Reaction, indem Chlorwasserstoff entweicht und Diphenylmethan entsteht (Zincke):



Aehnlich wirkt Benzylchlorid auf Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe:



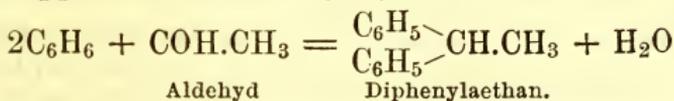
ferner auch auf Phenole oder deren Säureester (Ber. 14, 261):



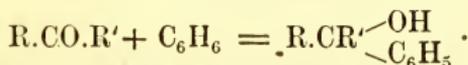
An Stelle von Zinkstaub kann bei diesen Reactionen auch Aluminiumchlorid angewandt werden (v. S. 506).

Aehnlich den Phenolen reagiren beim Erhitzen (auch ohne Zink) die tertiären Aniline (vgl. S. 539); so entsteht aus Benzylchlorid und Dimethylanilin die Base  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  — Dimethylamido-diphenylmethan.

2) Man mengt Aldehyde der Fettreihe mit Benzol (Toluol, Naphtalin, Diphenyl und anderen Kohlenwasserstoffen) und fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu; es wird dann unter Austritt von Wasser der Aldehydsauerstoff durch zwei Phenylgruppen ersetzt (Baeyer):

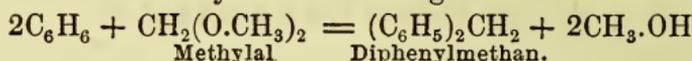


Aehnlich reagiren die Benzole auch auf Ketone (auf Aldehydsäuren und Ketonsäuren) wobei zuweilen zunächst durch Aldolcondensation (s. S. 189) Hydroxylderivate gebildet werden (vgl. Ber. 14, 1235):

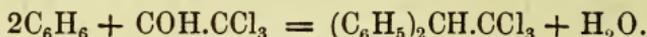


Man wendet den Aethylaldehyd als Paraldehyd an, wobei zugleich stark gekühlte Schwefelsäure genommen werden muss.

Der Methylenaldehyd wird in Form von Methylal  $\text{CH}_2(\text{O.CH}_3)_2$  (S. 312) oder von Methylenacetat angewandt:

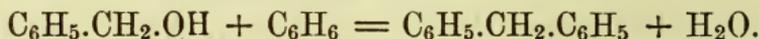


Sehr leicht geht die Reaction mit wasserfreiem Chloral (oder mit Mono- und Bichloraldehyd) vor sich, wobei Chlorsubstitutionsproducte entstehen:



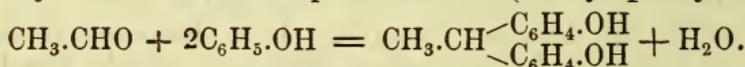
Durch Natriumamalgam werden in diesen Derivaten die Halogene ersetzt und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet.

Aehnlich wie mit Aldehyden reagiren die Benzolkohlenwasserstoffe auch mit aromatischen Alkoholen:



Aus Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.OH}$  entsteht in gleicher Weise Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.C}_6\text{H}_5$ .

Wie auf die Benzolkohlenwasserstoffe reagiren die Aldehyde auch auf Phenole, unter Bildung von Phenolderivaten der Diphenylmethane; an Stelle von Schwefelsäure wendet man hierbei besser Zinnchlorid  $\text{SnCl}_4$  an (Ber. 11, 283). So entsteht aus Paraldehyd und Phenol Diphenolaethan (Dioxydiphenylaethan):



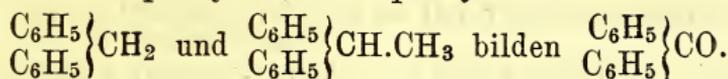
Ferner entsteht aus Benzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{OH}$  und Phenol Monoxydiphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ .

Aehnlich den Phenolen reagiren die tertiären Aniline (S. 539), wobei Amidoderivate gebildet werden. An Stelle der Aldehyde (oder ihrer Aetherderivate) kann man hierbei auch ihre Halogenderivate anwenden, wobei die Reaction schon beim Erhitzen stattfindet. So entsteht aus Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und Dimethylanilin die Base  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ ; dasselbe Product wird auch mit  $\text{CCl}_3\text{H}$  und  $\text{CCl}_4$  erhalten (vgl. Ber. 12, 680 u. 1691). Mit Aceton und  $\text{ZnCl}_2$  entsteht die Base  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . Solche Basen werden auch als Nebenproducte bei der Methylanilin- und Malachitgrünfabrikation gebildet (Ber. 12, 810 u. Ann. 206, 119).

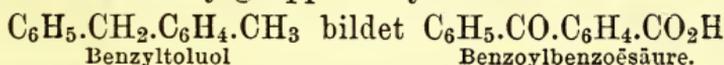
Ueber die analogen Synthesen von Triphenylmethanderivaten s. S. 716.

Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung gehen die Kohlenwasserstoffe in Ketone über, indem die Gruppe  $\text{CH}_2$

oder CH in CO verwandelt wird. So entsteht aus Diphenylmethan und Diphenyläthan Diphenylketon:

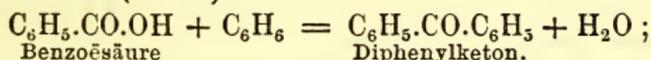


Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zugleich zu Carboxylgruppen oxydirt:

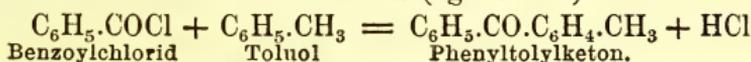


Solche Ketone entstehen ferner:

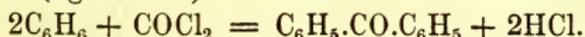
1) Durch eine ähnliche Condensation wie die Kohlenwasserstoffe, wenn man Benzoësäure oder deren Anhydrid mit Kohlenwasserstoffen und  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhitzt (Merz).



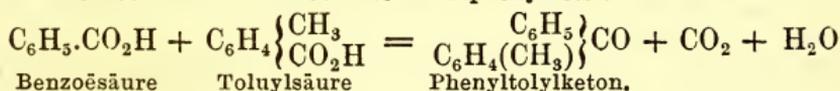
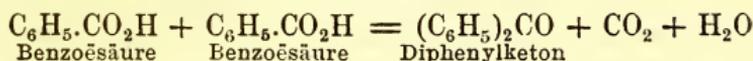
2) Durch Zusammenwirken von Benzoylchlorid mit Benzolen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. S. 707):



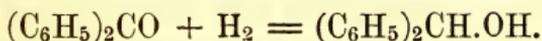
Aehnlich reagirt auch  $\text{COCl}_2$ , wobei zunächst Säurechloride gebildet werden (vgl. S. 632):



3) Nach der allgemeinen Bildungsweise der Ketone, durch Erhitzen der Kalksalze aromatischer Säuren:



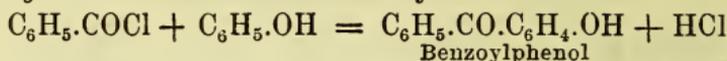
Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure und amorphem Phosphor werden die Ketone, durch Reduction der Gruppe CO, wieder in Kohlenwasserstoffe übergeführt; so bildet Diphenylketon Diphenylmethan. Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole verwandelt:



Zugleich entstehen hierbei durch Vereinigung zweier Moleküle Pinakone (vergl. Benzpinakon).

In ähnlicher Weise wie die Ketone entstehen Oxyketone oder Ketonphenole bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenole beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder leichter mit

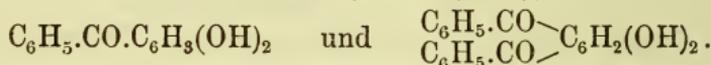
Aluminiumchlorid; ferner beim Erhitzen von Benzotrichlorid  $C_6H_5.CCl_3$  mit Phenolen und Zinkoxyd:



$C_6H_5.CCl_3 + C_6H_5.OH + ZnO = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + ZnCl_2 + HCl$ .  
Die Reaction ist der Einwirkung von Chloroform auf Phenole in alkalischer Lösung, wobei Aldehydphenole (Oxyaldehyde) gebildet werden (S. 618), ganz analog:  $HCCl_3 + C_6H_5.HO$  giebt  $HCO.C_6H_4.OH$ .

Anstatt der freien Phenole wendet man besser die Benzoyl ester der Phenole (wie  $C_6H_5.O.C_7H_5O$ ) an; es entstehen dann zunächst die Benzoyl ester der Phenolketone, wie  $C_6H_5.CO.C_6H_4.O.C_7H_5O$ , welche beim Verseifen mit alkoh. Kalilösung die freien Phenolketone geben (Ber. 10, 1969). Bei Anwendung der freien Phenole entstehen dagegen vorherrschend (namentlich mit  $C_6H_5.CCl_3$  schon bei gelindem Erwärmen) Farbstoffe, die zur Reihe der Aurine gehören und vom Triphenylmethan deriviren.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und  $ZnCl_2$  auf zweiwerthige Phenole, (ihre Benzoyl ester) wie Resorcin, entstehen Mono- und Diketone derselben (Ber. 12, 661), wie



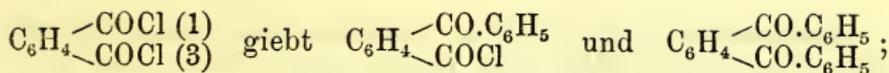
Ferner entsteht aus Salicylsäure  $C_6H_4(OH).CO_2H$  und Phenol mit Zinnchlorid Salicylphenol  $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.OH$  (Ber. 14, 656).

Nach ähnlichen Methoden wie die Ketone und Oxyketone entstehen auch Amidoketone, wie  $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2$  (Amidobenzophenon, Benzoylanilin) — und zwar 1) beim Erhitzen von Benzoësäure mit tertiären Anilinen und  $P_2O_5$ :

$C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ , während bei Einwirkung von Benzoylchlorid zwei Benzoylgruppen in den Benzolrest eintreten (Ann. 206, 88); 2) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf primäre Aniline, in denen beide Amidwasserstoffe durch Säureradicale ersetzt sind (wie im Phtalanil  $C_6H_5.N(CO)_2C_6H_4$ , S. 543) beim Erhitzen für sich oder mit  $ZnCl_2$  oder  $AlCl_3$ :

$C_6H_5.COCl + C_6H_5.N(CO.R)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CO.R)_2 + HCl$ ; durch Verseifen dieser Anilide gewinnt man dann die freien Amidoketone (Ber. 14, 1836).

Ferner werden nach diesen Methoden auch Ketonsäuren gebildet. So entsteht aus Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid mit  $ZnCl_2$  Para-benzoylbenzoësäure  $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$  (Ber. 14, 647); aus Isophtalsäurechlorid und Benzol mit  $AlCl_3$  Iso-benzoylbenzoësäure neben Isophtalophenon (Ber. 13, 321):



aus Phtalsäureanhydrid und Benzol mit  $\text{AlCl}_3$  entsteht Orthobenzoylbenzoësäure (s. S. 715).

**Diphenylmethan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ , Benzylbenzol, entsteht nach den erwähnten synthetischen Methoden: aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub oder  $\text{AlCl}_3$ ; aus Methylaldehyd oder Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure; ferner (neben Triphenylmethan, S. 716) aus Chloroform und Benzol mit  $\text{AlCl}_3$ .

Zur Darstellung erwärmt man Benzylchlorid (10 Th.) mit Benzol (6 Th.) und Zinkstaub etc.; der Zinkstaub wirkt nur die Reaction einleitend und kann, nachdem dieselbe eingetreten, abfiltrirt werden (Ann. 159, 374). Leichter gewinnt man das Diphenylmethan nach Friedel durch Erwärmen von Benzylchlorid (10 Th.) mit Benzol (50 Th.) und  $\text{AlCl}_3$  (3—4 Th.)

Das Diphenylmethan ist in Alkohol und Aether leicht löslich, riecht nach Orangen, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $26,5^\circ$  und siedet bei  $262^\circ$ . Durch eine rothglühende Röhre geleitet bildet es Diphenylenmethan (S. 705); durch Chromsäuremischung wird es zu Diphenylketon oxydirt. Durch Bromiren in der Hitze entstehen  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHBr}$  (Diphenylbrommethan) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr}_2$ ; ersteres schmilzt bei  $45^\circ$  und siedet unzersetzt. In conc. Salpetersäure löst sich Diphenylmethan zu zwei Dinitroproducten,  $\alpha$ - bei  $183^\circ$  und  $\beta$ - bei  $118^\circ$  schmelzend.

Durch Reduction des  $\alpha$ -Dinitroproductes entsteht  $\alpha$ -Diamidodiphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2)_2\text{CH}_2$  (dipara); glänzende Blättchen, die bei  $85^\circ$  schmelzen. Sein Tetramethylderivat  $[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$  entsteht aus Dimethylanilin mit  $\text{CH}_2\text{J}_2$  ( $\text{CCl}_3\text{H}$  u.  $\text{CCl}_4$ ) oder mit Methylal (S. 708), ferner als Nebenproduct bei der Fabrikation von Malachitgrün, zu dem es in naher Beziehung steht. Es krystallisirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei  $90^\circ$  und destillirt unzersetzt (Ann. 206, 117).

Oxydiphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$  (para), Benzylphenol, aus Benzylchlorid und Phenol entstehend, schmilzt bei  $80$ — $81^\circ$ . Dioxydiphenylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2$  (dipara) entsteht aus Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$ , krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei  $158^\circ$  und sublimirt. Bei stärkerem Erhitzen mit  $\text{KOH}$  ( $300^\circ$ ) zerfällt es in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Sein Dimethylaether  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{O.CH}_3)_2$  entsteht auch aus Anisol und Methylal und schmilzt bei  $52^\circ$ .

**Diphenylcarbinol**  $(C_6H_5)_2CH.OH$ , **Benzhydrol**, entsteht aus Diphenylbrommethan  $(C_6H_5)_2CHBr$  beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$ , leichter aus Diphenylketon  $(C_6H_5)_2CO$  mit Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit alkoh. Kali und Zinkstaub (neben Benzpinakon). Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei  $68^\circ$  und siedet bei  $298^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydraether  $[(C_6H_5)_2CH]_2O$ , der bei  $109^\circ$  schmilzt.

**Diphenylketon, Benzophenon**  $(C_6H_5)_2CO$  entsteht nach den allgemeinen Methoden und durch Erhitzen von Quecksilberphenyl  $(C_6H_5)_2Hg$  mit Benzoylchlorid. Man gewinnt es (neben Benzol) durch Destillation von benzoësaurem Kalk, oder aus Benzoylchlorid und Benzol mittelst  $AlCl_3$ . Es krystallisirt gewöhnlich in grossen rhombischen Prismen, die bei  $48-49^\circ$  schmelzen, zuweilen in Rhomboëdern, die bei  $27^\circ$  schmelzen und allmählich in die erstere Modification übergehen. Es riecht aromatisch und siedet bei  $295^\circ$ . Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol; beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet es Diphenylmethan. Mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorid  $(C_6H_5)_2CCl_2$ .

**Amidobenzophenon**  $C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$  (para), **Benzoanilin**, aus Benzoylchlorid, Phtalanil und  $ZnCl_2$  (S. 710) schmilzt bei  $124^\circ$ .

**Oxybenzophenon**  $C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$  (para) entsteht aus Benzoanilin mittelst salpetriger Säure und aus Phenol mit Benzoylchlorid oder  $C_6H_5.CCl_3$  (S. 710). Es schmilzt bei  $134^\circ$  und zerfällt beim Schmelzen mit  $KOH$  in Benzol und Paraoxybenzoësäure.

**Dioxybenzophenon**  $CO(C_6H_4.OH)_2$  (dipara), entsteht aus Dioxydiphenylmethan durch Oxydation des Dibenzoylestere mit  $CrO_3$  in Eisessiglösung und Verseifen mit Alkalien; ferner durch Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphthaleïn, Rosanilin (s. diese) beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei  $210^\circ$  und zerfällt beim Schmelzen mit  $KOH$  in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Isomere Dioxybenzophenone sind aus Salicylsäure mit Phenol, ferner aus Hydrochinon und Resorcin mit Benzoylchlorid gewonnen worden.

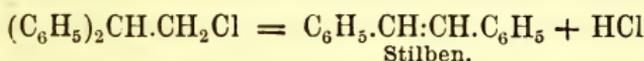
**Diphenylaethan**  $C_{14}H_{14} = (C_6H_5)_2CH.CH_3$  (isomer mit Dibenzyl) entsteht aus Paraldehyd und Benzol mit Schwefelsäure, ferner aus  $\beta$ -Bromaethylbenzol  $C_6H_5.CHBr.CH_3$  und Benzol mit Zinkstaub. Eine bei  $268-271^\circ$  siedende Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Wird durch Chromsäuremischung zu Benzophenon oxydirt.

**Diphenyltrichloraethan**  $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$ , in gleicher Weise aus Chloral entstehend, bildet bei  $64^\circ$  schmelzende Blättchen; das **Tribromaethan** schmilzt bei  $89^\circ$ . Beide geben durch Reduction mit Natriumamalgam Diphenylaethan.

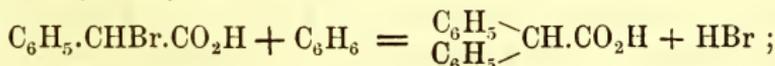
Aus Monochloraldehyd (Monochloracetal oder Dichloraether — S. 128) entsteht mit Benzol **Diphenylmonochloraethan**  $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$ , ein dickes Oel, das mit alkoh. Kalilauge gekocht

**Diphenylaethylen**  $C_{14}H_{12} = (C_6H_5)_2C:CH_2$  bildet. Letzteres ist isomer mit Stilben und bildet ein bei  $277^\circ$  siedendes Oel. Mit Chromsäurelösung oxydirt giebt es Diphenylketon.

Ganz analoge ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden auch mit Toluol, Xylol, Naphtalin etc. erhalten. Erhitzt man Diphenylmonochloraethan (oder seine Analoga) für sich, so entsteht unter Abspaltung von HCl nicht Diphenylaethylen, sondern durch moleculare Umlagerung das isomere Stilben (resp. dessen Analoga):



**Diphenylessigsäure**  $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH.CO_2H$  entsteht: durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phenylbromessigsäure (S. 645) mit Benzol:



aus Diphenylbrommethan  $(C_6H_5)_2CHBr$  mittelst des Cyanides; durch Erhitzen von Benzilsäure mit HJ-Säure auf  $150^\circ$ . Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei  $146^\circ$ . Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzophenon; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Diphenylmethan. Ihr Aethylester schmilzt bei  $58^\circ$ .

Ferner kann die Diphenylessigsäure auch durch Condensation von 2  $C_6H_6$  mit Glyoxylsäure  $CHO.CO_2H$  mittelst Schwefelsäure erhalten werden. Aehnlich entsteht mit Benzol und Brenztraubensäure  $CH_3.CO.CO_2H$  die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure  $(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \diagup \\ CH_3 \\ \diagdown \\ CO_2H \end{array}$ , Diphenylmethylessigsäure, welche bei  $171^\circ$  schmilzt und bei  $300^\circ$  destillirt.

**Diphenylglycolsäure**, Benzilsäure  $(C_6H_5)_2C(OH).CO_2H$  entsteht durch eine moleculare Umlagerung von Benzil (s. dieses) beim Erwärmen mit alkoh. Kali, ferner aus Diphenylessigsäure durch Einwirkung von Bromdampf und Kochen mit Wasser. Man gewinnt sie durch Schmelzen von Benzil mit Kali (Ber. 14, 326). Ganz analog der Benzilsäure sind Anisilsäure, Cuminilsäure und Dibenzylglycolsäure (s. Benzoïngruppe).

Die Benzilsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $150^\circ$

und färbt sich weiter tief roth. Löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Mit HJ erhitzt bildet sie Diphenylessigsäure; beim Destilliren des Baryumsalzes zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Benzhydrol (S. 712); durch Oxydation entsteht Benzophenon.

**Phenyltolylmethane**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . **Benzyltoluole**. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf  $190^\circ$ , oder von Toluol mit Jod auf  $250^\circ$  entsteht ein flüssiges Gemenge von Para- und Orthobenzyltoluol, das nicht getrennt werden konnte. Die reine *Paraverbindung* ist durch Erhitzen von Para-phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten worden und bildet eine bei  $285^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation derselben mit Chromsäuremischung entstehen die entsprechenden Phenyltolylketone und Benzoylbenzoësauren.

**Phenyltolylketone**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Ein Gemenge der Para- und Orthoverbindung entsteht auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Toluol mit Zinkstaub (in kleiner Menge), durch Destillation des Gemenges von benzoësaurem und paratoluylsaurem Kalk, oder durch Erhitzen von Benzoësaure und Toluol mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; es resultirt ein Oel, aus welchem die Paraverbindung beim Abkühlen auskrystallisirt, während die Orthoverbindung flüssig bleibt.

Die *Paraverbindung* ist dimorph und krystallisirt in hexagonalen bei  $55^\circ$ , und in monoklinen, bei  $58-59^\circ$  schmelzenden Prismen; letztere Modification ist die stabile. Es siedet bei  $310-312^\circ$  und ist in Alkohol schwer löslich. Mit Natronkalk erhitzt zerfällt es in Benzol und Paratoluylsäure; durch Chromsäurelösung wird es zu Parabenzoylbenzoësaure oxydirt. Mit  $\text{NaHg}$  bildet das Paraketon **Phenylparatolylcarbinol**  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \text{CH.OH}$ , glänzende Nadeln, die bei  $52^\circ$  schmelzen.

Das *Orthoketon* ist flüssig und siedet gegen  $316^\circ$ .

Sehr charakteristisch ist die Fähigkeit der Ortho-, nicht aber der Paraderivate, durch eine Orthocondensation der zwei Benzolkerne (v. S. 705) leicht in Anthracen resp. Anthracenderivate überzugehen. So entsteht beim Durchleiten

von Phenyltolylmethan durch eine glühende Röhre, oder beim Erhitzen des Ketons mit Zinkstaub Anthracen; beim Erhitzen des Orthophenyltolylketons mit Bleioxyd Anthrachinon (s. Anthracen).

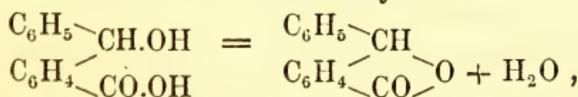
**Benzoylbenzoësäuren**  $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ .

Dieselben entstehen durch Oxydation der Phenyltolylmethane oder Phenyltolylketone und können direct synthetisch nach den S. 710 angeführten Verfahren gewonnen werden.

Die *Parasäure* krystallisirt und sublimirt in Blättchen und schmilzt bei  $194^\circ$ . Die *Metasäure*, aus Isophthalylchlorid und Benzol, bildet bei  $161^\circ$  schmelzende Nadeln. Die *Orthosäure* wird am leichtesten aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und  $AlCl_3$  gewonnen (Ber. 13, 1612, 14, 1206). Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser, das sie bei  $110^\circ$  verliert, und schmilzt dann bei  $127^\circ$ . Beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  auf  $180^\circ$  bildet sie durch Austritt von Wasser Anthrachinon; ebenso entsteht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfosäure. Mit Benzol und  $AlCl_3$  bildet die Orthobenzoylbenzoësäure Phtalophenon, mit Phenol und  $SnCl_4$  Oxyphthalophenon (s. Phtaleïne).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Parasäure entsteht Parabenzhydrylbenzoësäure  $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ , welche bei  $165^\circ$  schmilzt und durch Oxydation wieder Benzoylbenzoësäure bildet. Mit HJ-Säure auf  $160^\circ$  erhitzt giebt sie Benzylbenzoësäure  $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ , welche auch in kleiner Menge direct aus Benzyltoluol durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet wird. Dieselbe schmilzt bei  $157^\circ$  und ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Diphenylmethan  $(C_6H_5)_2CH_2$ .

In gleicher Weise bildet die Ortho-benzoylbenzoësäure durch Reduction die Ortho-benzhydrylbenzoësäure  $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ , welche jedoch in freiem Zustande nicht existirt, sondern wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, gleich allen  $\gamma$ -Oxysäuren, sogleich in Wasser und ihr Lactonanhydrid zerfällt:



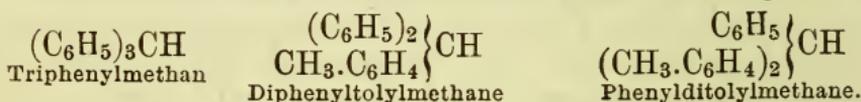
ähnlich wie aus Orthooxymethylbenzoësäure Phtalid (S. 655) entsteht.

Das Anhydrid  $C_{14}H_{10}O_2$  ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol und Aether in Nadeln und schmilzt bei  $115^\circ$ . Erst bei längerem Erwärmen mit Alkalien wird es in Salze der Orthobenzhydrylbenzoësäure übergeführt. Aehnlich dem Orthophenyltolylketon und der Orthobenzoylbenzoësäure wird es leicht in Anthrachinon verwandelt.

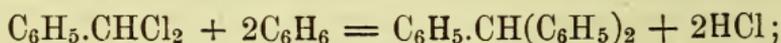
Ditolylmethan  $CH_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ , Ditolylketon  $CO \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ , Ditylaethan  $CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  etc. entstehen ähnlich wie die Phenylverbindungen und geben ganz entsprechende Derivate. Das Ditolylchloräthan  $CH_2Cl \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  giebt einerseits (durch alkoh. Kalilösung) Ditylaethylen  $CH_2 : C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ , andererseits beim Erhitzen (durch moleculare Umlagerung) Dimethylstilben  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (vgl. S. 713).

### Triphenylmethanderivate.

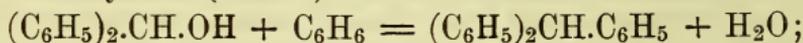
Dieselben enthalten 3 Benzolkerne an 1 C-Atom gebunden:



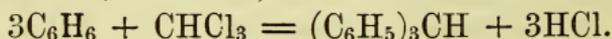
Sie sind die Stammkohlenwasserstoffe der Rosanilinfarbstoffe und Malachitgrüne, der Aurine und Phtaleine, und können aus ihnen durch Abbau erhalten werden. Synthetisch entstehen sie nach analogen Methoden wie die Diphenylmethanderivate (v. S. 707), und zwar: aus Benzalchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  (oder  $C_6H_5 \cdot CCl_3$ ) und Benzolen mit Zinkstaub oder Aluminiumchlorid:



aus Benzhydryl (S. 712) und Benzolen mit  $P_2O_5$ :



aus Chloroform (oder  $CCl_4$ ) und Benzol mit  $AlCl_3$ :



Noch leichter erfolgt häufig, bei der Anwendung von Phenolen und Anilinen, die Bildung von Hydroxyl- und Amidoderivaten der Triphenylmethane (v. S. 708).

Triphenylmethan  $(C_6H_5)_3CH = C_{19}H_{16}$  ist zuerst durch Einwirkung von Benzalchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  auf Quecksilberdiphenyl  $Hg(C_6H_5)_2$  erhalten worden, und wird am leichtesten

aus Chloroform und Benzol mittelst Aluminiumchlorid gewonnen.

Zur Darstellung fügt man zu einem Gemenge von Chloroform (1 Th.) mit Benzol (5 Th.) allmählich Aluminiumchlorid (1 Th.) unter Erwärmen auf 60° bis die HCl-Entwicklung aufgehört (30 Stunden). Das Product wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel fractionirt. Neben Triphenylmethan wird hierbei zugleich Diphenylmethan gewonnen (Ann. 194, 252 u. Ber. 15, 361). Man gewinnt es ferner aus Diamido- und Triamido-triphenylmethan, indem man letztere in Schwefelsäure löst, salpetrige Säure einleitet und mit Alkohol kocht (S. 650 u. Ann. 206, 152).

Das Triphenylmethan ist in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, krystallisirt aus letzterem in glänzenden dünnen Blättchen, schmilzt bei 92—93° und destillirt unzersetzt gegen 355°. Aus heissem Benzol krystallisirt es mit 2 Mol. Benzol in grossen Prismen, die an der Luft durch Abgabe des Benzols zu einem weissen Pulver zerfallen.

Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylmethan (in CS<sub>2</sub> gelöst) entsteht das Bromid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CBr, das bei 152° schmilzt. Das Chlorid wird aus dem Carbinol mittelst PCl<sub>5</sub> erhalten und schmilzt gegen 105°. Beide zerfallen beim Erhitzen über 200° in Halogenwasserstoff und Diphenylenphenylmethan  $\langle \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \rangle \text{CH.C}_6\text{H}_5$ , das auch aus Fluorenalkohol (S. 705) und Benzol mittelst SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> erhalten wird und bei 146° schmilzt. Mit Cyankalium bildet das Chlorid ein Cyanid, welches Triphenylessigsäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.CO<sub>2</sub>H giebt, die gegen 260° unter Zersetzung schmilzt.

Beim Kochen des Bromides oder Chlorides mit Wasser entsteht das Triphenylcarbinol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.OH, welches leichter durch directe Hydroxylierung von Triphenylmethan (v. S. 330) beim Erwärmen mit CrO<sub>3</sub> in Eisessiglösung erhalten wird (Ber. 14, 1944). Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 159° und destillirt unzersetzt über 360°. Beim Nitriren erleidet es Zersetzung.

In rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1,5) löst sich Triphenylmethan zu der Trinitroverbindung CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, welche aus Eisessig und heissem Benzol in gelben Schuppen krystallisirt und bei 206° schmilzt. Durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido (mittelst Zinkstaub und Eisessig) entsteht aus ihr Paraleukanilin CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (S. 722). Durch Hydroxylierung des tertiären H-Atom im Trinitrotriphenyl-

methan (beim Erwärmen mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessiglösung) entsteht Trinitrotriphenylcarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2)_3\text{C.OH}$ , das aus Benzol oder Eisessig in kleinen farblosen Krystallen sich abscheidet, bei  $171-172^\circ$  schmilzt, und durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido (mittelst wenig Zinkstaub und Eisessig) in Pararosanilin  $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2)_3\text{C.OH}$  (S. 722) übergeführt wird (Ann. 194, 272).

### Diphenyltolylmethane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)$ .

Die Paraverbindung entsteht aus Phenylparatolylcarbinol (S. 714) und Benzol, ferner aus Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.OH}$  und Toluol mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Krystallisirt in dünnen Prismen, schmilzt bei  $71^\circ$  und destillirt über  $360^\circ$ . Durch Oxydation entsteht aus ihm ein Carbinol  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$  und eine Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Die Trinitroverbindung des Diphenylparatolylmethans giebt durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido und weitere Oxydation blauviolette Farbstoffe, die vom gew. Rosanilin verschieden sind (Ann. 194, 264).

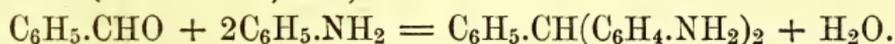
Das isomere Diphenylmetatolylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)$  ist der Stammkohlenwasserstoff des gew. Leukanilins (der Triamidoverbindung) und entsteht aus letzterem, wenn man die 3  $\text{NH}_2$ -Gruppen mittelst der Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzt (Ann. 194, 282). Es ist in Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist, krystallisirt in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen, schmilzt bei  $59,5^\circ$  und destillirt unzersetzt über  $360^\circ$ . Durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessiglösung entsteht aus ihm das Diphenylmetatolylcarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)$ , das bei  $150^\circ$  schmilzt. In rauchender Salpetersäure löst sich Diphenylmetatolylmethan (ähnlich wie Triphenylmethan) zu einer Trinitroverbindung, aus welcher durch Reduction der  $\text{NO}_2$ -Gruppen zu Amido (mittelst Zinkstaub und Eisessig) gew. Leukanilin gebildet wird, das durch Oxydation (beim Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure) Rosanilin giebt (s. S. 723).

### Amidoderivate der Triphenylmethane.

Amidotriphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2)$  entsteht aus Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.OH}$  und  $\text{HCl}$ -Anilin beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  auf  $150^\circ$ ; krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die bei  $84^\circ$  schmelzen. Seine Dimethylverbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

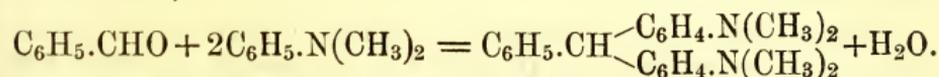
entsteht aus Benzhydrol und Dimethylanilin beim Erhitzen mit  $P_2O_5$ , ferner beim Erwärmen von Benzophenonchlorid  $(C_6H_5)_2CCl_2$  mit Dimethylanilin. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei  $132^\circ$ . Durch Oxydation vermag sie keine Farbstoffe zu bilden (Ann. 206, 114 u. 155).

**Diamido-triphenylmethan**  $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ , die Stammsubstanz des Malachitgrüns, entsteht aus Benzalchlorid  $C_6H_5.CHCl_2$  und Anilin mit Zinkstaub (v. S. 716), oder besser aus Benzaldehyd und HCl-Anilin beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf  $120^\circ$  und Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (v. Ann. 206, 147):



Es krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol.  $C_6H_6$  in glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten, die bei  $106^\circ$  schmelzen und bei  $110^\circ$  das Benzol abgeben. Die aus Aether krystallisirte freie Base schmilzt bei  $139^\circ$ . Sie verbindet sich mit 2 Aeq. der Säuren zu farblosen Salzen, aus denen durch Oxydation ein violetter Farbstoff gebildet wird, Benzalviolett, der den Rosanilinen analog constituirt ist (Ann. 206, 151). Durch Diazotirung der Base und Kochen mit Wasser wird sie in Dioxytriphenylmethan  $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$  übergeführt; beim Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht Triphenylmethan (Ann. 206, 152).

Durch Methylierung von Diamidotriphenylmethan beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf  $110^\circ$  entsteht **Tetramethyldiamido - triphenylmethan**  $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$  Leukomalachitgrün, das auch direct (ähnlich der Diamidoverbindung) aus Benzaldehyd (oder Benzalchlorid) und Dimethylanilin mit Zinkchlorid erhalten wird (Ann. 206, 122 u. 138):

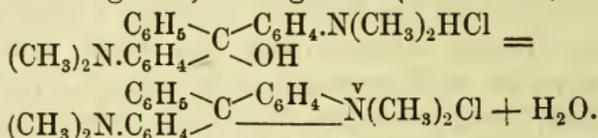


Das Leukomalachitgrün ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, die bei  $93-94^\circ$  schmelzen, oder in Nadeln, die bei  $102^\circ$  schmelzen; die erstere Modification wird durch Krystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es verbindet sich mit 2 Aeq. der Säuren zu farblosen Salzen und bildet mit  $2CH_3J$  ein Ammoniumjodid. Die

freie Basis oxydirt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel ( $\text{MnO}_2$  und verdünnte Schwefelsäure in der Kälte, oder Chloranil) zu

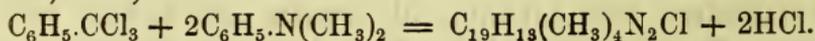
**Tetramethyldiamido-triphenylcarbinol**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , das die Basis des Malachitgrüns darstellt. Man erhält es aus seinen Salzen (Malachitgrün) durch Fällen mit Alkalien. Das freie Carbinol krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln oder kugeligen Aggregaten, schmilzt gegen  $130^\circ$  und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird es wieder in Leukomalachitgrün zurückgewandelt.

Die freie Base löst sich in Säuren in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün und enthält dann die grünen Salze der Anhydrobase — die Malachitgrüne. Es entstehen hierbei wahrscheinlich zunächst Salze des Carbinols, welche dann (ähnlich wie beim Rosanilin, S. 721) durch innere Condensation Wasser abspalten und in die sauerstofffreien Farbsalze (Malachitgrüne) übergehen (s. Ber. 12, 2348):



Von diesen Salzen bildet das Chlorzinkdoppelsalz  $3(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\cdot\text{Cl})2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und das oxalsaure Salz  $2\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  das käufliche Malachitgrün des Handels. Sie sind in Wasser meist leicht löslich, und krystallisiren in cantharidengrünen grossen Prismen oder Tafeln. Ihre Lösungen färben thierische und gebeizte pflanzliche Faser intensiv smaragdgrün. Durch Alkalien wird aus den Salzen die farblose Carbinolbase gefällt.

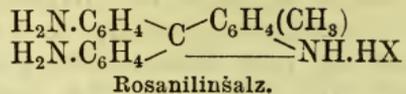
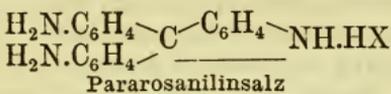
Man gewinnt das Malachitgrün durch Oxydation des Leucomalachitgrüns, welches aus Benzaldehyd dargestellt wird (S. 719) — daher auch Aldehydgrün genannt (O. Fischer), oder directer, wenn auch wie es scheint weniger vortheilhaft, durch Erhitzen von Benotrichlorid mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (Doebner, Ber. 13, 2222):



Aehnlich condensiren sich mit Dimethylanilin auch Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$  und Benzoësäureanhydrid (Ann. 206, 137)



Malachitgrünbase) unter Austritt von Wasser Salze bilden, welche die Rosanilinfarbstoffe darstellen:



Indem Wasserstoff der Amidgruppen in den Salzen durch Alkyle oder Phenyle ersetzt wird, resultiren die verschieden gefärbten Rosanilinfarbstoffe. Die gewöhnlichen und zuerst bekannten Rosaniline deriviren vom Diphenyltolylmethan  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  resp. der Carbinolbase  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}(\text{OH})\text{N}_3$ , und können auch als Salze der Anhydridbase  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$  bezeichnet werden; letztere ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht, wenn sie aus den Salzen durch Alkalien abgeschieden wird, durch Aufnahme von Wasser sogleich in die Carbinolbase über. Im Unterschiede zu diesen Rosanilinen bezeichnet man die vom Triphenylmethan  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ , resp. der Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}(\text{OH})\text{N}_3$  oder  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$  derivirenden Körper als Pararosaniline. Die aus den Rosanilinen durch Reduction entstehenden, farblose Salze bildenden Basen  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$  werden Leukaniline genannt.

**Triamidotriphenylmethan**  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2)_3$ , **Paraleukanilin**, entsteht aus Trinitrotriphenylmethan (S. 717) und aus Paranitrodiamidotriphenylmethan (S. 721) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure, ferner aus Pararosanilin mit Zinkstaub und Salzsäure. Es wird aus seinen Salzen als weisser flockiger Niederschlag gefällt. Seine Diazoverbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{Cl}_3$  bildet beim Zerlegen mit Alkohol Triphenylmethan  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ . Durch Oxydation des Paraleukanilins entsteht Pararosanilin.

**Pararosanilin.** Die freie Basis  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O} = (\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C.OH}$  oder ihre Salze  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3.\text{HX}$  (s. oben) entstehen durch Oxydation von Paraleukanilin und durch Reduction von Trinitrotriphenylcarbinol (S. 718) mit wenig Zinkstaub und Eisessig. Man gewinnt es am leichtesten durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Paratoluidin mittelst Arsensäure (S. 724). Es ist in seinen Eigenschaften und Derivaten dem gew. Rosanilin ganz ähnlich. Sein Diazochlorid  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{OH})\text{N}_6\text{Cl}_3$  bildet beim Kochen mit Wasser Aurin  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Im Pararosanilin und Paraleukanilin befinden sich die Amidgruppen in allen drei Benzolkernen (in Beziehung zu der Bindungsstelle des Methankohlenstoffs) in der Parastellung. Es folgt dies aus ihrer synthetischen Bildungsweise (aus Paranitrobenzaldehyd) und aus ihren Beziehungen zu den Aurinen und zum Paradioxybenzaldehyd (s. Ber. **13**, 2206 u. **14**, 330). Die gleiche Stellung der Amidgruppen enthält sehr wahrscheinlich auch das gew. Rosanilin; da es mittelst Orthotoluidin erhalten wird, so findet sich in ihm die Methylgruppe zum Methankohlenstoff in der Metastellung. In den Salzen der Rosaniline ist, ähnlich wie im Malachitgrün, die Bindung eines Amidstickstoffs mit dem Methankohlenstoff zu einer chromogenen Atomgruppe anzunehmen (vgl. Ber. **12**, 2350).

**Triamido-diphenyltolylmethan, Leukanilin**  $C_{20}H_{21}N_3 = (NH_2.C_6H_4)_2CH.C_6H_3(CH_3).NH_2$  entsteht durch Reduction von Trinitro-diphenylmetatolylmethan, (S. 718) und wird aus den Rosanilinsalzen durch Erwärmen mit Schwefelammonium gewonnen. Es wird aus seinen Salzen durch Alkalien als weisser flockiger Niederschlag gefällt, der aus heissem Wasser sich in kleinen Krystallen abscheidet. Mit 3 Aeq. der Säuren bildet es farblose krystallinische Salze. Durch Diazotiren und Ersetzen der Diazogruppen durch Wasserstoff (am besten durch Lösen in conc. Schwefelsäure, Einleiten von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol, s. S. 560) wird das Leukanilin in Diphenylmetatolylmethan verwandelt. Durch Oxydationsmittel wird es in Rosanilin (dessen Salze) übergeführt.

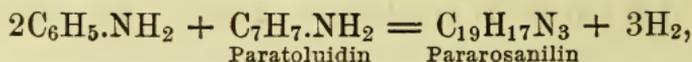
Die Oxydation der Leukaniline zu Rosanilinen erfolgt am leichtesten durch Erhitzen derselben mit conc. Arsensäurelösung auf 130—140° oder durch Kochen der alkoh. Lösung mit Chloranil (vgl. S. 606). Paraleukanilin und gew. Leukanilin werden auch durch Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Platinblech in die Farbstoffe übergeführt, wodurch letzteres leicht von einigen Isomeren unterschieden werden kann (s. Ann. **194**, 284).

**Rosanilin**  $C_{20}H_{21}N_3O$ . Die Salze des Rosanilins  $C_{20}H_{19}N_3.HX$  (v. S. 722) entstehen durch Oxydation von Leukanilin, und werden in der Technik durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Ortho- und Paratoluidin gewonnen (s. unten). Aus den Lösungen der Salze wird durch Alkalien die freie Basis (das Carbinol)  $C_{20}H_{21}N_3O$  gefällt, die aus Alkohol und heissem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättern krystalli-

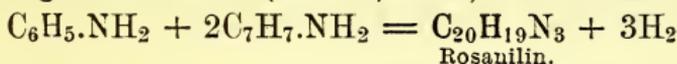
sirt. Sie röthet sich an der Luft und erleidet beim Erhitzen Zersetzung. Ihre Diazoverbindungen, wie  $C_{20}H_{14}(OH)N_6Cl_3$ , entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Rosanilinsalze und geben beim Kochen mit Wasser Rosolsäure  $C_{20}H_{16}O_3$ . Das freie farblose Rosanilin  $C_{20}H_{21}N_3O$  ist eine Base, die aus Ammoniaksalzen Ammoniak ausscheidet. Mit 1 und 3 Aeq. der Säuren verbindet sie sich sogleich unter Anhydridbildung (v. S. 721) zu Salzen, wie  $C_{20}H_{19}N_3.HCl$  und  $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$ , von denen die letzteren gelbbraun gefärbt und wenig beständig sind, und schon durch Wasser in die beständigen, intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden, welche als Farbstoffe Anwendung finden. Sie sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren leicht in metallglänzenden, kantharidengrünen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben thierische Faser (Wolle und Seide) direct violettroth, pflanzliche Faser (Baumwolle) aber erst mittelst Beizen. Das käufliche sog. **Fuchsin** besteht wesentlich aus dem salzsauren oder essigsäuren Salz  $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$ . Die in Wasser unlöslichen fettsäuren Salze, welche durch Lösen der freien Rosanilinbase in Fettsäuren gewonnen werden, finden zum Buntdruck Anwendung.

Durch Reductionsmittel werden alle Rosaniline in die farblosen Leukaniline verwandelt. Fügt man zu Rosanilinsalzlösungen, die durch schweflige Säure entfärbt sind, Aldehyde, so werden sie intensiv violett roth gefärbt (v. S. 183). Durch Erhitzen mit Salzsäure oder HJ-Säure auf  $200^\circ$  werden die Rosaniline in die sie componirenden Aniline gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $270^\circ$  zerfallen sie in Ammoniak, Dioxylbenzophenon und Phenole.

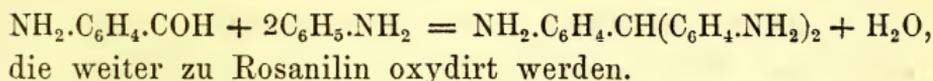
*Darstellung.* Man gewinnt die Rosanilinsalze in der Technik aus dem Anilinöl (einem Gemenge von Anilin mit Para- und Orthotoluidin) durch Oxydation mit Metallsalzen (wie Zinnchlorid, Quecksilbernitrat) oder vortheilhafter mit Arsensäure. Wendet man hierbei reines Anilin an, so wird kein Farbstoff gebildet. Bei Anwendung von reinem Anilin und Paratoluidin entsteht Pararosanilin:



während aus Anilin, Paratoluidin und Orthotoluidin das gew. Rosanilin gebildet wird (Ber. 13, 2204):



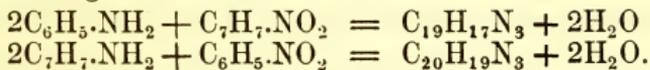
Die Reaction findet wahrscheinlich in der Weise statt, dass aus dem Paratoluidin zunächst Paraamidobenzaldehyd gebildet wird, welches sich dann (ähnlich dem Paranitrobenzaldehyd, s. S. 721) mit zwei Anilinmoleculen zu den Leucobasen condensirt:



Bemerkenswerth ist ferner die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin mit  $\text{CCl}_4$  auf  $230^\circ$ , wobei letzteres das bindende Kohlenstoffatom liefert und die Reaction analog der Bildung von Triphenylmethan aus Benzol und  $\text{CCl}_3\text{H}$  oder  $\text{CCl}_4$  (S. 716) erfolgt.

Zur Darstellung von Rosanilin nach dem *Arsensäureverfahren* (Girard u. Medloc) wird Anilinöl, oder besser das richtige Gemenge von Anilin und Toluidin, mit Arsensäure ( $\frac{3}{4}$  Th.) in conc. Lösung in eisernen Retorten mit Rührwerk auf  $180\text{--}200^\circ$  während 7—10 Stunden erhitzt, bis die Masse metallglänzend geworden. Das Product, wesentlich aus arsenigsauerm Rosanilin bestehend, wird mit Wasser ausgelaugt und filtrirt. Die Lösung scheidet beim Erkalten einen violetten Farbstoff ab; nach Zusatz von Kochsalz krystallisirt dann HCl-Rosanilin aus. Die so zunächst erhaltenen Krystalle sind arsenhaltig, können aber durch wiederholtes Umkrystallisiren arsenfrei gewonnen werden.

Nach einem anderen in der Technik angewandten Verfahren (von Coupier) dient als Oxydationsmittel Nitrobenzol oder Nitrotoluol, welches hierbei reducirt wird und zugleich an der Rosanilinbildung theilnimmt:



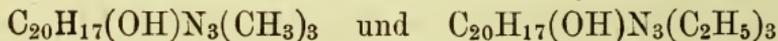
Ein Gemenge von Anilinöl (wovon  $\frac{2}{3}$  in HCl-Salz verwandelt ist) wird mit 50 % Nitrobenzol und 3—4 % Eisenfeile auf  $180\text{--}190^\circ$  erhitzt.

Die so gewonnenen technischen Farbstoffe sind wesentlich Salze des Rosanilins  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , und scheinen in geringer Menge auch Salze des Pararosanilins  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$  und der homologen Base  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$  zu enthalten. Das salpetersaure Salz  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\cdot\text{HNO}_3$ , *Azelain* genannt, wurde früher durch

Oxydation von Anilinöl mit Quecksilberniträt dargestellt. Das aus ihm durch Umsetzung mit Kochsalz gewonnene, völlig arsenfreie Fuchsin wurde *Rubin* genannt.

#### Alkylirte Rosaniline.

In den Rosanilinen kann durch Erhitzen ihrer Salze mit Alkyljodiden oder -chloriden (und den Alkoholen) der Wasserstoff der Amidgruppen durch Alkyle ersetzt werden. Von den zunächst so entstehenden Trialkylverbindungen:



bildet die Methylbase violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze (*Hofmann's Violet*, *Dahlia*), die in Wasser schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind.

Durch weitere Methylierung werden höher methylierte Farbstoffe erhalten, deren Constitution noch nicht ganz aufgeklärt ist (v. Ber. **12**, 2344). Die Penta- oder Hexamethylverbindung bildete früher als pikrinsaures Salz, in Form eines dunkelgrünen Krystallpulvers, das sog. *Jodgrün* des Handels. Später wurde das in Wasser leicht lösliche und gut krystallisirende Zinkchlorid-doppelsalz angewandt, während es gegenwärtig durch das Malachitgrün verdrängt wird.

Phenylirte Rosaniline werden durch Erhitzen von HCl-Rosanilin mit (v. S. 540) Anilin, oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des Triphenylrosanilins  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\cdot\text{HCl}$  kam im Handel als *Rosanilinblau* (Rohblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen (*lösliches Blau*). Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin.

Pararosanilinderivate. Anstatt zunächst Rosanilin darzustellen und dann zu alkyliren, glaubte man dieselben Verbindungen durch directe Oxydation von alkylirten Anilinen (Dimethylanilin, Diphenylmethylamin) zu gewinnen. Die so entstehenden Farbstoffe sind jedoch, ihrer Bildungsweise entsprechend, Derivate des Pararosanilins. Sie entstehen

wahrscheinlich in der Weise, dass eine Methylgruppe abgespalten und zu Formaldehyd oxydirt wird, welcher dann 3 Moleküle der Alkylaniline condensirt. Das sog. *Methylviolett* (Pariser Violett) wird durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfersalzen oder mit Benzolsulfochlorid gewonnen und stellt das pentamethylirte Pararosanilin dar. Sein HCl-Salz  $C_{19}H_{12}(CH_3)_5N_3.HCl$  kommt im Handel in metallgrünen Stücken vor und löst sich in Wasser und Alkohol mit rein violetter Farbe; aus der wässerigen Lösung wird es durch Chlornatrium wieder gefällt. Durch Erhitzen des Methylvioletts mit Methylnitrat oder Methylchlorid wird das *Methylgrün* gewonnen, dessen HCl-Salz  $C_{18}H_{12}(CH_3)_5N_3(CH_3Cl).HCl$  (Ber. 12, 2351) als Zinkchloriddoppelsalz das käufliche Methylgrün darstellt.

In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin Methylviolett, wird aus Diphenylaminen, wie  $(C_6H_5)_2N.CH_3$  das sog. Diphenylaminblau gewonnen. Als Oxydationsmittel dienen Kupfernitrat,  $C_2Cl_6$  oder Oxalsäure. Um die so gebildeten blauen Farbstoffe wasserlöslich zu machen, verwandelt man sie in Sulfosäuren; oder man stellt zuerst Sulfosäuren der Diphenylamine dar und oxydirt sie dann. Die Natriumsalze der Sulfosäuren bilden die technischen Diphenylaminblaue.

Als Anilinfarbstoffe bezeichnete man früher alle aus Anilinen, namentlich durch Oxydationsmittel entstehenden färbenden Substanzen. Eine Reihe derselben sind jetzt als Azoverbindungen erkannt (wie Azodiphenylblau und Saffranin, S. 572). Sie entstehen namentlich aus reinen Anilinderivaten (bei Abwesenheit von Toluidin) indem die Amidgruppen oxydirt werden und zu Azogruppen zusammentreten. Sie unterscheiden sich von den Rosanilinfarbstoffen (den Triphenylmethanderivaten) dadurch, dass ihre Reductionsproducte (die Leukoverbindungen) sich sehr leicht schon an der Luft wieder zu den Farbstoffen oxydiren, während die Leukaniline nur schwierig oxydirt werden. Solche Azoverbindungen sind auch die folgenden Farbstoffe, deren Constitution noch nicht näher aufgeklärt ist:

Chrysanilin  $C_{20}H_{17}N_3$  entsteht als Nebenproduct bei der Rosanilinfabrikation und bildet ein in Alkohol und Aether lösliches gelbes Pulver. Seine Salze (mit 1 Aeq. der Säuren) färben Wolle und Seide schön gelb — Mandarinengelb. Mit wenig HCl-Rosanilin gemengt bildet es das sog. *Phosphin* (Granat). In weniger reinem Zustande wird es als *Ledergelb* (Xanthin) verwandt.

Mauveïn  $C_{27}H_{24}N_4$ , der erste technisch verwerthete Anilinfarbstoff (1856) wurde durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen. Sein HCl-Salz bildete den Anilinpurpur.

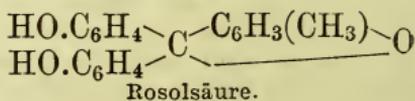
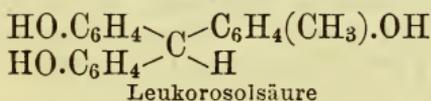
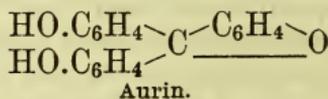
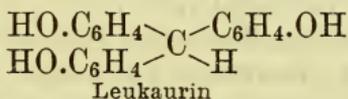
Anilinschwarz  $C_{30}H_{27}N_5(?)$  wird durch Oxydation von Anilin mit Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfer- oder Vanadiumsalzen gewonnen und bildet ein dunkelgrünes amorphes Pulver, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es wird im Kattundruck zum Schwarzfärben angewandt, in der Weise, dass seine Bildung erst auf der Faser bewirkt wird. Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure oder mit HJ entstehen aus ihm Paraphenyldiamin  $C_6H_4(NH_2)_2$  und Diamidodiphenylamin  $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ .

Ein schwefelhaltiger Farbstoff ist das sog. Methylenblau  $C_{16}H_{18}N_4S.HCl$ , das aus Nitrosodimethylanilin durch Reduction mit Schwefelwasserstoff und weitere Oxydation gewonnen wird (Ber. 12, 592).

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf  $\alpha$ -Diamidotoluol (S. 556) entsteht das sog. Toluylenblau  $C_{15}H_{18}N_4$  (Ber. 12, 933).

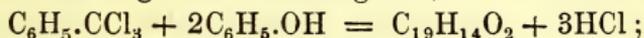
### Phenolderivate der Triphenylmethane. Aurine.

Dieselben sind den Amidoderivaten ganz analog constituirt, indem sie an Stelle der Amidogruppen Hydroxyle enthalten. Sie entstehen in ganz ähnlicher Weise synthetisch durch Condensation von Phenolen (v. S. 708) und können andererseits aus den Amidverbindungen mittelst der Diazoverbindungen gewonnen werden. Ihre Leukoverbindungen (v. S. 721) werden durch Oxydation in die Carbinole übergeführt, die jedoch nicht beständig sind, sondern sogleich durch Wasseraustritt die gefärbten Anhydride bilden, welche Aurine und Rosolsäuren genannt werden:

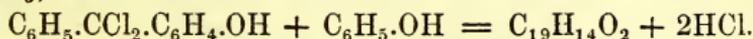


Dioxy-triphenylmethan  $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ , Leukobenzaurin, entsteht aus Diamidotriphenylmethan (S. 719) mittelst salpetriger Säure und aus Benzaurin durch Reduction mit Zink und Salzsäure. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei  $161^\circ$ . Durch Oxydation bildet es Benzaurin.

**Dioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2$  ist nur als Anhydrid  $C_{19}H_{14}O_2$ , **Benzaurin** genannt. beständig. Letzteres entsteht durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol (ähnlich der Bildung des Malachitgrüns):



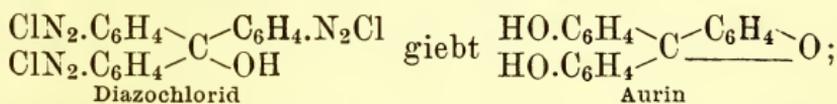
ferner aus Oxybenzophenonchlorid (aus Oxybenzophenon, S. 712, mit  $PCl_3$ ) und Phenol:



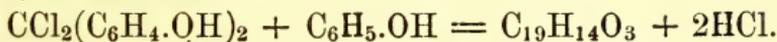
Es bildet eine metallglänzende rothe Masse und löst sich in Alkohol und Aether mit gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfällt es in Benzol und Dioxybenzophenon, welches weiter in Paraoxybenzoësäure und Phenol gespalten wird (s. S. 712).

**Trioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$ , **Leukaurin** entsteht aus seinem Carbinolanhydride, dem Aurin, durch Reduction mit Zinkstaub. Es löst sich in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich an der Luft färben. Die Lösung in Alkalien wird durch Oxydationsmittel tief roth gefärbt. Sein Carbinolanhydrid, das

**Aurin**  $C_{19}H_{14}O_3$ , entsteht aus Pararosanilin beim Kochen der HCl-Diazoverbindung mit Wasser, indem das zunächst entstehende Carbinol sogleich Wasser abspaltet (Ann. 194, 301):



ferner, ähnlich der Bildung des Benzaurins, durch Condensation von Dioxybenzophenonchlorid (aus Dioxybenzophenon, S. 712) mit Phenol:

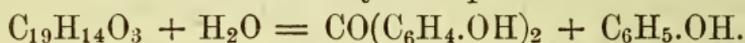


Man gewinnt es durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei das bindende C-Atom der Oxalsäure entstammt.

Die Darstellung des Aurins oder gelben Corallins geschieht in der Technik nach dem Verfahren von Kolbe und Schmitt (1861) durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure ( $\frac{2}{3}$  Th.), mit Schwefelsäure ( $\frac{1}{2}$  Th.) auf 130—150°, bis die Gasentwicklung nachgelassen (Ann. 202, 185). Beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibt eine harzige, metallgrüne Masse, die ein gelbes Pulver giebt. Sie enthält ausser Aurin verschiedene andere sehr ähnliche Substanzen, von denen ersteres mittelst schwefli-

ger Säure (Ann. 194, 123), oder durch Fällen als Aurinammoniak beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die alkoholische Lösung getrennt werden kann (Ann. 196, 177).

Das Aurin löst sich in Salzsäure, Essigsäure und Alkohol, krystallisirt in mattrothen Nadeln oder metallglänzenden Prismen, schmilzt über  $220^\circ$  und bildet Phenol. Aus der fuchsinrothen Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung scheidet sich das Ammoniumsals  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}(\text{NH}_4)\text{O}_3$  in dunkelrothen, stahlblauglänzenden Nadeln aus, die an der Luft das Ammoniak wieder abgeben. Ebenso sind die Alkalisalze wenig beständig; dagegen bildet das Aurin mit Säuren stabile, gut krystallisirende Verbindungen. Aehnlich giebt es mit den primären Alkalisulfiten krystallinische farblose Verbindungen, wie  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \text{KHSO}_3$ . Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure wird es zu Leukaurin  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$  reducirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $250^\circ$  zerfällt es in Dioxybenzophenon und Phenol:

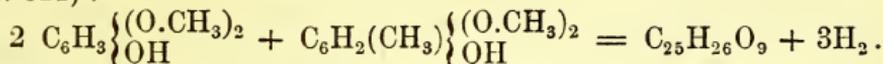


Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf  $150^\circ$  wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenprodukt (mit 1 oder 2 Amidgruppen) entsteht sog. *Päonin* (rothes Corallin). Ebenso entsteht mit Anilin Triphenylrosanilin und als Zwischenprodukt das *Azulin*.

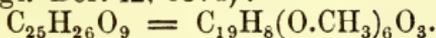
Ganz analog constituirt wie Leukaurin und Aurin und in ihrem Verhalten ganz ähnlich sind **Leukorosolsäure**  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3 = (\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$ , Trioxydiphenyltolylmethan, und **Rosolsäure**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , welche dem Leukanilin und Rosanilin entsprechen. Man gewinnt die Rosolsäure, ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser, ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$  mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei das bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt.

Eine zur Reihe der Aurine gehörende Substanz ist das zuerst durch Oxydation der hochsiedenden Fractionen des Buchholztheers erhaltene sog. Pittakal. Dasselbe stellt die dunkelblau gefärbten Salze der im freien Zustande orangegelben Eupittonsäure

(Eupitton) dar. Man gewinnt dieselbe synthetisch, analog der Bildung der Rosolsäure, durch Oxydation eines Gemenges der Dimethyläther von Pyrogallussäure und Methylpyrogallussäure (S. 611):



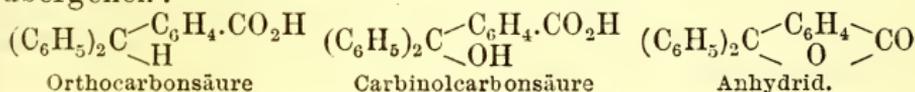
Das Eupitton ist daher ein Aurin, in welchem 6 Oxymethylgruppen eingefügt sind (vgl. Ber. 12, 1371):



Das Eupitton bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. In verdünnten Alkalien löst es sich mit tief blauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden. Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet es, ähnlich wie Aurin, indem die Hydroxyle durch Amidgruppen ersetzt werden, einen Rosanilin-ähnlichen Körper, der als hexamethoxyliertes Rosanilin zu betrachten ist.

### Carboxylderivate der Triphenylmethane. Phtalide.

Von den zahlreichen möglichen Carboxylverbindungen der Triphenylmethane (ihrer Amido- und Phenolderivate) ist eine Gruppe von Körpern von besonderem Interesse, welche in einem Benzolkern ein Carboxyl in der Orthostellung (in Beziehung zum bindenden Methankohlenstoff) enthalten \*). Durch Oxydation entstehen aus ihnen Carbinolsäuren, die jedoch (wie alle  $\gamma$ -Oxysäuren) nicht beständig sind, sondern sogleich unter Austritt von Wasser in ihre Anhydride (Lactone) übergehen:

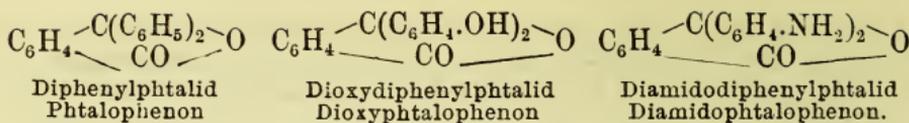


Diese Anhydride stehen zu den Carbinolcarbonsäuren in ganz ähnlicher Beziehung wie das sog. Phtalid zur nicht beständigen Orthooxymethylbenzoësäure (v. S. 655):

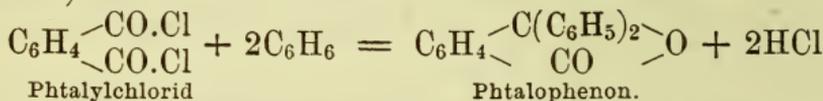


Man betrachtet daher die hierher gehörenden Verbindungen zweckmässig als Derivate des Phtalids, entstanden durch Ersetzung des Wasserstoffs der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch Phenyle (Oxy- und Amidophenyle):

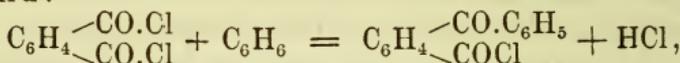
\*) Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Körpergruppe s. Ann. 202, 36.



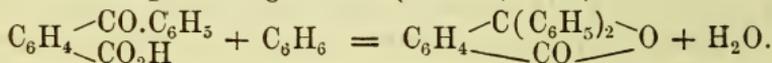
Gleich dem Phtalid werden sie durch Reduction (unter Aufnahme von 2 H-Atomen) in die Orthocarbonsäuren übergeführt, und können in ganz analoger Weise wie Phtalid aus Phtalsäure gewonnen werden, daher auch ihre Benennungen. Die zu ihrer Bildung führende allgemeine Methode besteht in der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid oder Phtalylchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe (Phenole, Dimethylaniline) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Schwefelsäure oder Zinnchlorid):



Die Reaction verläuft in der Weise, dass zunächst mit 1 Mol. des Benzols Orthobenzoylbenzoësäure (S. 715) (ihr Chlorid) gebildet wird:



Lässt man auf die freie Benzoylbenzoësäure (am besten auf ihr Essigsäureanhydrid) weiter Benzol und  $\text{AlCl}_3$  einwirken (S. 707), so wird Phtalophenon gebildet (Ber. 14, 1865):



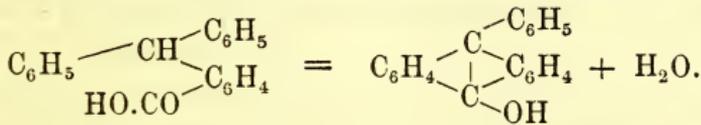
In gleicher Weise reagiren mit Benzoylbenzoësäure auch Phenole, und können so Phtalophenone mit 2 verschiedenen Phenylresten gewonnen werden (Ber. 14, 1859).

**Phtalophenon**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (Diphenylphtalid oder Dibenzolphtalid), das Anhydrid der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure, wird aus Phtalylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid (Ann. 202, 50) gewonnen und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei  $115^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge löst es sich zu dem Salz der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure, welche durch Säuren wieder als Anhydrid (Phtalophenon) ausgeschieden wird.

Kocht man die alkalische Lösung der Carbinolsäure mit Zinkstaub, so wird sie zu Triphenylmethancarbonsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  reducirt, welche bei  $156^\circ$  schmilzt und durch Abspaltung der Carboxylgruppe Triphenylmethan bildet.

In Salpetersäure löst sich Phtalophenon zu einem Dinitroproduct, dessen Diamidoderivat durch salpetrige Säure in Dioxyphthalophenon (Phenolphtalein) übergeführt wird.

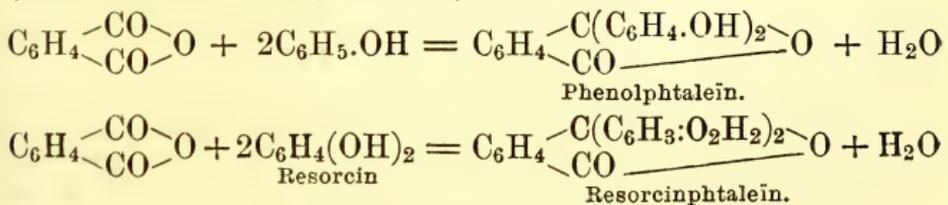
Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit der Triphenylmethancarbonsäure durch Austritt von Wasser (beim Mischen mit Schwefelsäure) Phenylanthranol, ein Derivat des Anthracens, zu bilden:



In gleicher Weise verhalten sich die Derivate der Triphenylmethancarbonsäure (die sog. Phtaline, S. 734); die so entstehenden Anthracenderivate werden Phtalidine (S. 747) genannt.

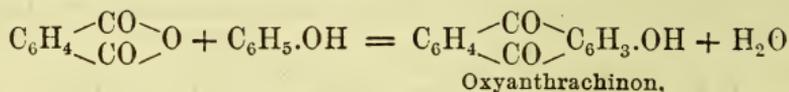
In gleicher Weise wie Phtalophenon aus Orthobenzoylbenzoesäure und Benzol gebildet wird, entsteht mit Phenol das Oxyphthalophenon  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}(\text{OH})\text{O}_2$ , Benzolphenolphthalid, das krystallisirt bei  $155^\circ$  schmilzt. Es bildet den Uebergang zu den zwei Phenolreste enthaltenden Phtaleinen. Es löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet, indem durch Sprengung der Anhydridgruppe das Salz der Carbinolsäure gebildet wird, welche durch Reduction mit Zinkstaub Oxytriphenylmethancarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{.OH} \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{.CO}_2\text{H} \end{array}$  giebt. Letztere, ein Phtalin, wird durch conc. Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in ihr Phtalidin (ein Anthracenderivat) übergeführt (Ber. 13, 1612). Durch Schwefelsäure wird das Oxyphthalophenon bei  $100^\circ$  wieder in Phenol und Orthobenzoylbenzoesäure gespalten; beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoesäure und Oxybenzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$ .

Von besonderer Bedeutung sind die Derivate des Phtalids mit 2 Phenolresten, welche **Phtaleine** genannt werden und vielfach technisch werthvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben wurden 1871 von A. Baeyer entdeckt und entstehen durch Zusammenwirkung von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Phenolen (2 Mol.) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (oder besser mit Zinnchlorid) auf  $120^\circ$ :

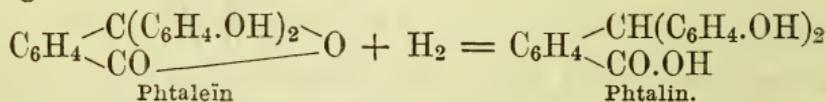


Die Reaction verläuft in derselben Weise, wie beim Phtalophenon

(S. 732); man kann annehmen, dass zunächst eine Oxybenzoylbenzoësäure gebildet wird, welche dann mit einem zweiten Molecül des Phenols reagirt. Erhitzt man dagegen Phtalsäureanhydrid mit nur 1 Mol. des Phenols und Schwefelsäure auf 150°, so werden Anthrachinonderivate gebildet:



Die Phtaleine sind meist schön gefärbte krystallinische Körper. Sie lösen sich in Alkalien mit prachtvollen Färbungen und werden aus der Lösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Durch Zusatz von concentrirter Alkalilauge verschwinden die Färbungen, indem wahrscheinlich durch Sprengung der Anhydridgruppe Salze der farblosen Carbinolsäuren (S. 731) gebildet werden; beim Verdünnen mit Wasser erscheinen die Färbungen wieder. Durch Reduction der alkalischen Lösungen mit Zinkstaub werden die Phtaleine in die farblosen Carbonsäuren — die Phtaline übergeführt:



Man kann die Phtaleine den Aurinen und die Phtaline den Leukaurinen (S. 728) vergleichen; an Stelle eines Hydroxyls der letzteren enthalten die Phtaline eine Carboxylgruppe. Das Hydroxyl findet sich indessen in den Leukaurinen in der Parastellung, während die Phtaline und Phtaleine die CO-Gruppe (ihrer Bildungsweise entsprechend) in der Orthostellung enthalten.

Die Phtaline lösen sich in Alkalien farblos auf, oxydiren sich aber leicht in alkalischer Lösung (schon an der Luft, rascher durch MnO<sub>2</sub> oder Chamäleon) wieder zu den Phtaleinen. Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung der Phtaline beim Mengen mit Schwefelsäure in die sog. Phtalidine (Derivate des Anthranols, S. 733), welche weiter durch Oxydation in die Phtalideine (Oxanthranolderivate) übergeführt werden (s. Anthranol, S. 747).

Phenolphtalein C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Dioxyphtalophenon, entsteht auch aus Phtalophenon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diamidoverbindung (S. 733). Man gewinnt es durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (3 Th.) mit Phenol (4 Th.) und Zinnchlorid (5 Th.) oder mit Schwefelsäure auf 115—120° während

etwa 8 Stunden; das Product wird mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt (Ann. 202, 68). Es bildet ein gelbliches Pulver, das aus Alkohol in Krusten krystallisirt und gegen  $250^{\circ}$  schmilzt. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe (s. oben). Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein Diacetylderivat, das bei  $143^{\circ}$  schmilzt; mit Brom entsteht ein Tetrabromid  $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ . Beim Schmelzen mit Alkalien zerfällt es in Benzoësäure und Dioxybenzophenon (S. 712). Beim Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtaleïn in Phenolphthalin  $C_{20}H_{16}O_4$  übergeführt, das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei  $225^{\circ}$  schmelzen. In Alkalien löst es sich ohne Färbung auf; die Lösung oxydirt sich schon an der Luft, schneller durch Ferridecyankalium oder Kaliumpermanaganat wieder zu Phenolphtaleïn.

Resorcinphtaleïn  $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$ , Fluoresceïn (v. Ann. 183, 19) wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (5 Th.) mit Resorcin (7 Th.) auf  $200^{\circ}$  gewonnen. Aus seinen Salzen gefällt bildet es ein gelbrothes, aus Alkohol umkrystallisirt ( $C_{20}H_{12}O_5$ ) ein dunkelrothes Pulver, das sich gegen  $290^{\circ}$  zersetzt. In Alkohol löst es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz. Die conc. Lösung in Alkalien ist dunkelroth, wird beim Verdünnen allmählich gelb und zeigt dann prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz. Beim Schmelzen mit Aetznatron zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphtaleïn, welches weiter in Phtalsäure (Benzoësäure) und Resorcin gespalten wird. Das durch Reduction mittelst Zinkstaub entstehende Resorcinphtalin, Fluorescin,  $C_{20}H_{14}O_5$  bildet eine farblose, amorphe Substanz, die sich in alkalischer Lösung an der Luft wieder zu Fluoresceïn oxydirt.

Lässt man auf in Eisessig suspendirtes Fluoresceïn Brom einwirken, so entstehen Substitutionsprodukte, von denen das Tetrabromfluoresceïn  $C_{20}H_8Br_4O_5$  den technisch wichtigen Farbstoff Eosin darstellt. Gefällt bildet es einen gelbrothen Niederschlag, aus Alkohol krystallisirt, rothe Krystalle. Das Kaliumsalz  $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$ , mit 6 und 5 Mol. Wasser, ein rothbraunes Pulver mit glänzenden Blättchen, bildet das wasserlösliche Eosin des Handels, das Wolle und Seide schön rosa färbt (ähnlich der Cochenille). Ein Benzylderivat des Fluoresceïns bildet als Natriumsalz das technische Chrysolin, welches Seide und Wolle direct Curcuma-ähnlich färbt.

Pyrocatechin bildet bei gelindem Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure ein Phtaleïn, das sich in Kalilauge mit blauer Farbe löst und ähnlich dem Blauholz färbt. Das Hydrochinonphtaleïn löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Pyrogallolphtaleïn, Galleïn  $C_{20}H_{10}O_7$  (v. Ann. 209, 249) entsteht durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid auf  $200^{\circ}$ . Es löst sich in Alkohol mit dunkelrother, in Alkalien mit schön blauer Farbe. Durch Zinkstaub wird es zu Hydro-

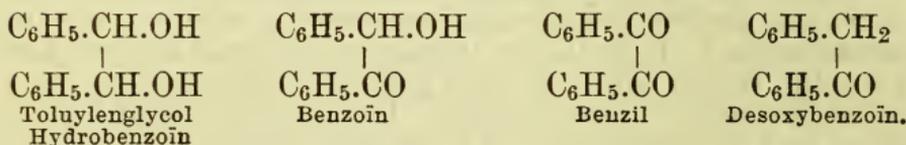
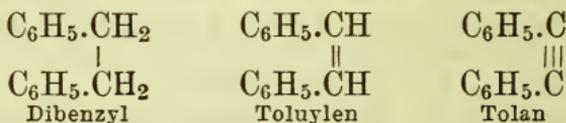
gallein  $C_{20}H_{12}O_7$  und dann zu Gallin  $C_{20}H_{14}O_7$  reducirt, das dem Phenolphthalin entspricht. Durch Schwefelsäure wird es gleich allen Phtalinen (S. 733) in die Anthracenderivate Coerulin  $C_{20}H_{12}O_6$  und Coerulein  $C_{20}H_8O_6$  übergeführt. Letzteres löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und findet als grüner Farbstoff Anwendung.

Wie mit Phenolen reagirt Phtalsäureanhydrid auch mit Dimethylanilin unter Bildung von Dimethylanilinphtalein  $C_{24}H_{24}N_2O_2$ . Mit Phtalylchlorid entsteht zugleich ein isomerer Körper, das sog. *Phtalgrün*, welches wahrscheinlich ein Phtalidin darstellt und vom Anthracen derivirt (Ann. 206, 212).

Andererseits vermögen die Phenole, wie mit Phtalsäureanhydrid, so auch mit Anhydriden zweibasischer Fettsäuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure) Phtaleine und Phtaline zu bilden. Das aus Bernsteinsäure und Resorcin entstehende Succinylfluorescein  $C_{16}H_{12}O_6$  giebt mit Bromwasser ein Tetrabromderivat  $C_{16}H_8Br_4O_5$ , das dem Eosin sehr ähnlich ist.

3) Derivate mit durch 2 C-Atome verbundenen Benzolkernen (vgl. S. 698).

### 1) Dibenzylgruppe.



Dibenzyl  $C_{14}H_{14}$  entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  oder von  $AlCl_3$  auf Benzol und Aethylenchlorid; ferner durch Erhitzen von Stilben und Tolan, von Benzoïn und Desoxybenzoïn mit HJ-Säure. Krystallisirt in grossen Prismen, die bei  $52^\circ$  schmelzen; siedet bei  $284^\circ$ . Auf  $500^\circ$  erhitzt bildet es Stilben und Toluol. Durch Chromsäure und Kaliumpermanganat wird es direct zu Benzoësäure oxydirt. Durch Nitrirung giebt es zwei Dinitroproducte, das eine bei  $166^\circ$  (para-para), das andere bei  $74^\circ$  schmelzend.

**Stilben, Toluylen**  $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ , symmetr. Diphenylaethylen, entsteht auf sehr verschiedene Weise, namentlich durch Destillation von Benzylsulfid und Benzylsulfid, durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl oder Benzalchlorid  $C_6H_5.CHCl_2$ , beim Leiten von Dibenzyl- oder Toluoldampf über erhitztes Bleioxyd, beim Erhitzen von Diphenylmonochloraethan für sich (S. 713) oder von Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub.

Das Stilben krystallisirt in grossen monoklinen Blättern oder Prismen, löst sich leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei  $120^\circ$  und destillirt bei  $306^\circ$ . Mit HJ-Säure erhitzt bildet es Dibenzyl  $C_{14}H_{14}$ . Durch Chromsäuremischung wird es zu Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt.

Mit Brom verbindet sich Stilben zu Stilbendibromid  $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$ , Dibrombenzyl, das auch aus Dibenzyl durch Einwirkung von Brom und aus den beiden Hydrobenzoinen mittelst  $PBr_5$  erhalten wird. Seideglänzende Nadeln, die bei  $237^\circ$  schmelzen. Wird durch alkoh. Kali in Bromstilben  $(C_6H_5)_2C_2HBr$  (bei  $25^\circ$  schmelzend) und dann in Tolan übergeführt.

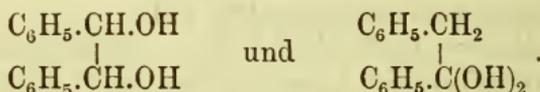
Mit Chlor verbindet sich Stilben (in Chloroform-lösung) zu  $\alpha$ -Stilbenchlorid  $(C_6H_5)_2C_2H_2Cl_2$ , das auch aus Hydro- und Isohydrobenzoin mit  $PCl_5$  erhalten wird und bei  $192^\circ$  schmilzt. Aus Hydrobenzoin entsteht zugleich das  $\beta$ -Stilbenchlorid, das bei  $93^\circ$  schmilzt und nach dem Erhitzen auf  $200^\circ$  beim Krystallisiren die  $\alpha$ -Verbindung giebt (v. Ann. 198, 131).

**Tolan**  $C_{14}H_{10} = C_6H_5.C \equiv C.C_6H_5$ , Diphenylacetylen, entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit alkoh. Kali. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet grosse Krystalle, die bei  $60^\circ$  schmelzen. Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt. Mit Brom giebt es zwei Dibromide,  $C_{14}H_{10}Br_2$ , die sich leicht in einander überführen lassen; das eine bildet bei  $208^\circ$  schmelzende Schuppen, das andere krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $64^\circ$ . Beide regeneriren mit alkoh. Kali Tolan.

Tolantetrachlorid  $C_{14}H_{10}Cl_4$  entsteht aus Chlorobenzil (S. 740) durch Erhitzen mit  $PCl_5$  und ist auch bei der Darstellung von Benzotrichlorid  $C_6H_5.CCl_3$  (durch Chloriren von Toluol) erhalten worden. Es bildet glänzende rhombische Krystalle, die durch gelinden Druck in porcellanartige Nadeln zerfallen. Auf  $100^\circ$  erhitzt werden die Krystalle porcellanartig weiss und schmelzen bei  $163^\circ$ . Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $165^\circ$  oder mit Eisessig auf  $250^\circ$  geht das Tetrachlorid in Benzil über.

**Hydrobenzoïne**  $C_{14}H_{14}O_2$ , Toluylenglycole. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl, oder von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von Bittermandelöl entstehen zwei isomere Körper: Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. Beide entstehen auch aus Stilbenbromid oder -chlorid, wenn man letztere mit essigsauerm oder benzoësaurem Silber in die Ester überführt und dann mit alkoholischem Ammoniak verseift. Mit essigsauerm Kali entsteht fast ausschliesslich Isohydrobenzoïn; dagegen wird mit oxalsaurem Silber ausschliesslich Hydrobenzoïn gebildet. Das Hydrobenzoïn entsteht vorherrschend (neben wenig Isohydrobenzoïn) auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzil.

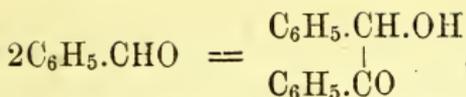
Durch Einwirkung von  $PBr_5$  entsteht aus beiden ein und dasselbe Stilbenbromid (bei  $232^\circ$  schmelzend); mit  $PCl_5$  geben beide  $\alpha$ -Stilbenchlorid (aus Hydrobenzoïn entsteht zugleich auch das  $\beta$ -Chlorid). Durch Chromsäuremischung werden beide Hydrobenzoïne zu Bittermandelöl und Benzoësäure, durch Salpetersäure aber zu Benzoïn und Benzil oxydirt. Alle diese Reactionen scheinen dafür zu sprechen, dass die beiden Hydrobenzoïne nur physikalisch isomer sind (v. Ann. 198, 191). Die Existenz von zwei verschiedenen Acetylestern und die Analogie mit den zwei Dibenzyldicarbonsäuren (S. 741) lassen es indessen möglich erscheinen, dass sie chemisch verschieden constituirt sind, nach den Formeln:



Das *Hydrobenzoïn* ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Tafeln, schmilzt bei  $134^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Sein Diacetylester  $C_{14}H_{12}(O.C_2H_3O)_2$  bildet grosse Prismen und schmilzt bei  $134^\circ$ .

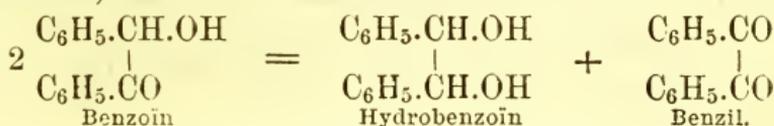
Das *Isohydrobenzoïn* ist in Wasser leichter löslich als das Hydrobenzoïn. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden vierseitigen Prismen, die Krystallwasser enthalten und an der Luft rasch verwittern. Aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei und schmilzt bei  $119,5^\circ$ . Sein Diacetylester ist dimorph und krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei  $118^\circ$ , oder in rhombischen Prismen, die bei  $106^\circ$  schmelzen.

**Benzoïn**  $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , ein Ketonalkohol, entsteht durch Oxydation von Hydro- und Isohydrobenzoïn mit conc. Salpetersäure und durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd in alkoh. Lösung:



Letztere Reaction zeigen alle aromatischen Aldehyde, wie auch das Furfurol (S. 489). Sie ist analog der Condensation der Ketone zu den Pinakonen (S. 196) und der Umwandlung der Aldehyde in Alkohole und Säuren durch alkoh. Kali. Die so entstehenden Körper, welche allgemein als Benzoinen bezeichnet werden können, haben die Fähigkeit die Fehling'sche Kupferlösung schon bei gew. Temperatur zu reduciren, wobei sie zu Benzilen (Diketonen) oxydirt werden. Die gleiche Reducionsfähigkeit zeigen alle andern Ketonalkohole mit der Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , welche indessen zu Oxysäuren oxydirt werden (v. S. 260 u. 616).

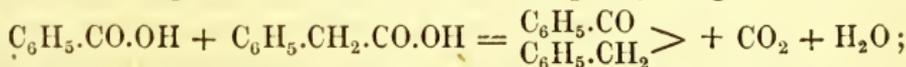
Das Benzoin ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei  $133-134^\circ$ . Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Hydrobenzoin. Mit Chromsäuremischung oxydirt zerfällt es in Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Hydrobenzoin und Benzil (neben Benzilsäure):



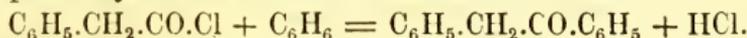
Mit Acetylchlorid bildet Benzoin den Monoacetylcster  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{HO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , der bei  $75^\circ$  schmilzt.

Dem Benzoin sehr ähnlich sind Anisoïn aus Anisaldehyd und Cuminoin aus Cuminaldehyd, welche ganz analoge Derivate (Desoxybenzoinen, Benzile und Benzilsäuren) bilden (Ber. 14, 323).

Desoxybenzoin  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Phenylbenzylketon, entsteht: durch Reduction von Benzoin oder Chlorobenzil  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  mit Zink und Salzsäure; durch Erhitzen von Monobromtoluylen (S. 737) mit Wasser auf  $180-190^\circ$ ; durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und phenylessigsäurem Kalk:



ferner durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Alphetoluylsäurechlorid mit Benzol:

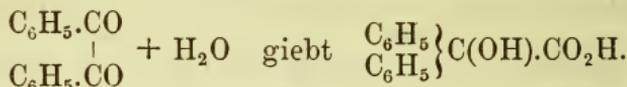


In gleicher Weise entsteht mit Toluol das homologe Tolybenzylketon. Das Phenylbenzylketon krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln, schmilzt bei  $55^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Mit HJ-Säure

erhitzt bildet es Dibenzyl. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus ihm Toluylenhydrat  $C_{14}H_{14}O = C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$ , das aus Alkohol in langen glänzenden Nadeln krystallisirt und bei  $62^\circ$  schmilzt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Toluylenhydrat in Toluylen und Wasser; durch Salpetersäure wird es wieder zu Desoxybenzoïn oxydirt.

Benzil  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$  Dibenzoyl, ein Diketon, entsteht durch Oxydation von Benzoin mit Salpetersäure oder Chlor; durch Erhitzen von Toluylenbromid mit Wasser und Silberoxyd (neben Toluylen). Ferner wird es, ähnlich den Diketonen der Fettreihe (s. S. 243), durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid  $C_6H_5.COCl$  gebildet. In Wasser ist es unlöslich, aus Alkohol und Aether krystallisirt es in grossen sechsseitigen Prismen und schmilzt bei  $90^\circ$ . Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff zu Benzoin reducirt. Beim Erwärmen mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorobenzil  $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$ , welches in Alkohol schwer löslich, aus Aether in dicken rhombischen Prismen oder Tafeln krystallisirt und bei  $71^\circ$  schmilzt. Mit  $PCl_5$  auf  $200^\circ$  erhitzt bildet es Tolantetrachlorid (S. 737).

Erhitzt man Benzil mit alkoholischem Kali oder mit Wasser über  $100^\circ$ , so geht es in Benzilsäure (S. 713) über:

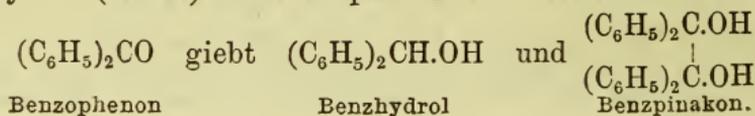


Es findet hierbei eine ähnliche Umlagerung statt, wie bei der Bildung der Pinakoline aus den Pinakonen (s. unten).

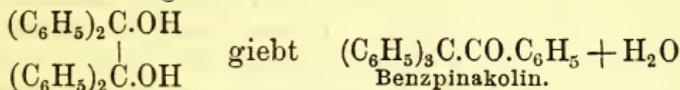
Ganz analog dem Benzil verhalten sich Anisil  $(CH_3.O.C_6H_4)_2.C_2O_2$  aus Anisoin, und Cuminil  $(C_3H_7.C_6H_4)_2.C_2O_2$  aus Cuminoin (S. 739); durch Kochen oder Schmelzen mit Aetzkali bilden sie Anisilsäure  $(CH_3.O.C_6H_4)_2C(OH).CO_2H$  und Cuminilsäure  $(C_3H_7.C_6H_4)_2C(OH).CO_2H$ .

### Pinakone und Pinakoline.

Aehnlich wie die Ketone der Fettreihe (vgl. S. 320) bilden die Benzoketone bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff neben einwerthigen secundären Alkoholen, durch Condensation zweier Molecüle auch zweiwerthige Alkohole (Glycole), welche die OH-Gruppen an zwei benachbarte C-Atome gebunden enthalten und Pinakone genannt werden. So entstehen aus Benzophenon: Benzhydrol (S. 712) und Benzpinakon:



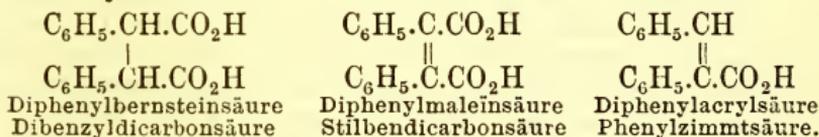
Diese Pinakone vermögen, ganz wie die Pinakone der Fettreihe, leicht Wasser abzuspalten (beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, oder bei der Einwirkung aller Reagentien, die sonst auf die Hydroxylgruppe einwirken — wie Acetylchlorid, HJ-Säure und  $\text{PCl}_5$  — Ber. 10, 1475) und durch Atomumlagerung in Pinakolin ketone überzugehen:



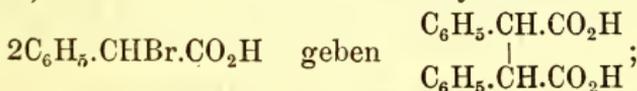
Eine ähnliche Atomumlagerung findet statt bei der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure (s. S. 740), von Phenanthrenchinon in Diphenylenglycolsäure (S. 705). Man kann daher den Begriff der Pinakonkörper weiter auf alle zwei benachbarte OH-Gruppen enthaltenden Alkohole ausdehnen (vgl. Ann. 198, 144).

Benzpinakon  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , aus Benzophenon durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure entstehend (Ber. 14, 1402), krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden kleinen Prismen, die bei  $185^\circ$  schmelzen, unter Spaltung in Benzophenon und Benzhydrol. Die gleiche Spaltung erleidet es beim Kochen mit alkoh. Kalilösung. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder conc. Salzsäure auf  $200^\circ$  bildet es zwei Benzpinakoline  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$ , von denen der  $\beta$ -Körper aus heissem Alkohol in glänzenden kleinen Nadeln krystallisirt und bei  $178^\circ$  schmilzt (vergl. Ber. II, 66). Durch Oxydation mit Chromsäuremischung zerfällt es in Triphenylcarbinol und Benzoësäure. Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht Triphenylmethan.

Carboxylderivate:



Dibenzylidencarbonsäure ( $\alpha$ )  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$  entsteht aus Phenylbromessigsäure (S. 645) beim Erhitzen mit alkoh. Cyankalium:



ferner (neben der  $\beta$ -Säure) aus Stilbendicarbonsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus Wasser in Prismen und schmilzt bei  $183^\circ$ , indem sie in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Beim Glühen mit Kalk entstehen Dibenzyl und Stilben. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^\circ$  wird sie in die  $\beta$ -Säure umgewandelt. Ihr Anhydrid  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , das auch beim Schmelzen der  $\beta$ -Säure gebildet wird, schmilzt bei  $220^\circ$  und verbindet sich mit Wasser wieder zu der Säure.

Eine isomere Säure,  $\beta$ -Dibenzyldicarbonsäure  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$  (?)

entsteht aus Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam; ferner aus Dicyanstilben  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{CN})_2$  durch Einwirkung von Natriumamalgam und Erhitzen mit Salzsäure. Sie ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei  $229^\circ$ , indem sie in Wasser und das Anhydrid der  $\alpha$ -Säure zerfällt. Ebenso wird sie durch Erhitzen mit Barytwasser in die  $\alpha$ -Säure umgewandelt (vgl. Ber. 14, 1803).

Stilbendicarbonsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Diphenylmaleinsäure, zerfällt wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird sogleich in Wasser und ihr Anhydrid. Ihre Salze werden durch Kochen des Nitrils mit alkoh. Kali erhalten. Das Nitril  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ , Dicyanstilben, entsteht aus Phenylbromessigsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CN}$  (aus Benzylcyanid mittelst Brom erhalten) beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Cyankalium und schmilzt bei  $158^\circ$ . Das Anhydrid der Stilbendicarbonsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$  schmilzt bei  $151^\circ$  (Ber. 14, 1797).

Phenylzimmtsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit phenylessigsäurem Natrium  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Na}$  (v. Ber. 14, 924). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei  $170^\circ$  und sublimirt.

Im Anschluss an diese Säuren seien ferner erwähnt:

Dibenzylglycolsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Oxatolyssäure. Sie entsteht aus Dibenzylketon  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{CO}$  mittelst CNK und Salzsäure, ferner aus Vulpinsäure und Pulvinsäure beim Kochen mit verdünnten Alkalien. Sie ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei  $156^\circ$ . Beim Kochen mit conc. Kalilauge zerfällt sie in Oxalsäure und 2 Mol. Toluol.

Die Vulpinsäure  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$  findet sich in der Flechte *Cetraria vulpina* und im Wolfsmoos (12%), welchen sie durch Chloroform oder Kalkwasser entzogen werden kann. Sie ist in Wasser und Aether schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol in grossen gelben Prismen, schmilzt bei  $110^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Beim Kochen mit Kalkwasser wird sie in Methylalkohol und Pulvinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (bei  $214^\circ$  schmelzend) zerlegt. Letztere zerfällt beim Kochen mit Alkalien in 2  $\text{CO}_2$  und Dibenzylglycolsäure; beim Kochen mit Barytwasser entstehen Oxalsäure und Phenylessigsäure (Ber. 14, 1636).

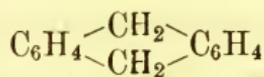
Tetraphenylaethan  $\text{C}_{26}\text{H}_{22} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (v. Ber. 13, 2392) entsteht: aus Benzophenon durch Erhitzen mit Zinkstaub (neben Diphenylmethan und Tetraphenylaethylen), aus Benzpinakon und Benzpinacolin mittelst JH und Phosphor, aus Benzhydrochlorid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CHCl}$  durch Einwirkung von Zink (vergl. Ann. 194, 310). Es krystallisirt aus Essigsäure oder Benzol in grossen Säulen und schmilzt bei  $209^\circ$ .

Tetraphenylaethylen  $\text{C}_{26}\text{H}_{20} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Benzophenon neben Tetraphenylaethan entstehend, wird auch durch Erhitzen

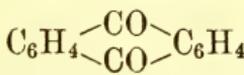
von Benzophenonchlorid  $(C_6H_5)_2CCl_2$  mit Silber erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, die bei  $221^\circ$  schmelzen. Beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

## 2) Anthracengruppe.

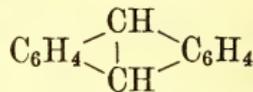
Die Körper dieser Gruppe enthalten zwei Benzolkerne, welche durch zwei Kohlenstoffatome zweimal miteinander verbunden sind, und zwar werden in jedem Benzolkern zwei Orthostellungen vertreten. Sie können daher als Diorthophenylenderivate (v. S. 704) bezeichnet werden; gewöhnlich werden aber ihre Benennungen von dem Anthracen abgeleitet, aus welchem sie zuerst erhalten worden sind:



Diphenylendimethylen  
Hydranthracen



Diphenylendiketon  
Anthrachinon

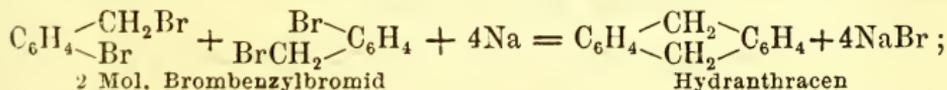


Anthracen.

Das Hydranthracen geht leicht durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der zwei Methankohlenstoffe angenommen wird. Bei seinen synthetischen Bildungsweisen entsteht daher meist Anthracen.

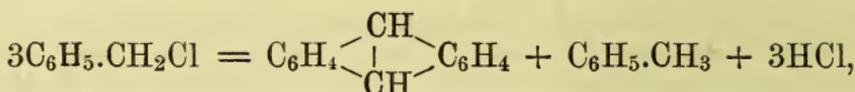
Von den zahlreichen Synthesen der Anthracen- oder Diphenylenderivate, welche denen der Diphenylmethanderivate ganz analog sind (vgl. S. 707), seien hier diejenigen hervorgehoben, die für die Feststellung ihrer Constitution von Belang sind.

Das Hydranthracen entsteht aus Orthobrombenzylbromid  $C_6H_4Br.CH_2Br$  durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung, indem zwei Molecülen die Bromatome entzogen werden und die Reste sich miteinander verbinden:



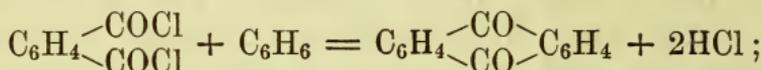
zugleich wird durch Austritt von 2 H-Atomen aus dem Hydranthracen in grösserer Menge Anthracen gebildet.

In analoger Weise entsteht Anthracen (neben Toluol) aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid:

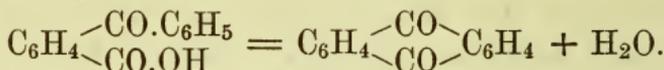


oder mit Wasser auf 200°, wobei zugleich Dibenzyl gebildet wird:  $4\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_{14}\text{H}_{10} + (\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_2 + 4\text{HCl}$ .

Besonders anschaulich ist die Bildung des Anthrachinons oder Diphenylendiketons aus Phtalsäurechlorid und Benzol beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 200°:



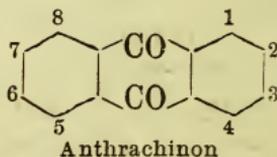
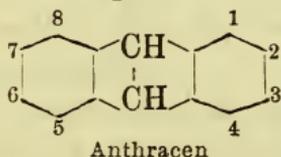
ferner aus Orthobenzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid:



In analoger Weise entsteht aus Orthotolylphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 714) beim Erhitzen mit Bleioxyd Anthrachinon, beim Erhitzen mit Zinkstaub aber Anthracen; ebenso entsteht aus Orthotolylphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$  Anthracen, aus Ditolylmethan  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$  Methylanthracen etc.

Aus allen diesen Synthesen (mittelst Orthoderivaten des Benzols) ergibt sich, dass in einem Benzolkern des Anthracens und seiner Derivate die zwei C-Atome in die Orthostellung eingefügt sind; dass dasselbe auch beim zweiten Benzolkern der Fall ist, folgt aus der Bildung des Anthracens und Anthracenhydrürs aus Orthobrombenzylbromid (S. 743), ferner aus dem Verhalten des Oxyanthrachinons  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{OH}$ , welches synthetisch aus der bromirten Orthobenzoylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO}_2\text{H}$  (aus Bromphtalsäure) gewonnen wird und durch Oxydation (indem der zweite Benzolkern zerstört wird) Phtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$  bildet (v. Ber. 12, 2124).

Das Anthracen und seine Derivate haben daher eine symmetrische Constitution entsprechend den Symbolen:



in welchen die Zahlen die acht Affinitäten der zwei Benzolkerne bezeichnen. Die Stellungen 1, 4, 5 und 8 sind gleichwerthig, ebenso

die Stellungen 2, 3, 6 und 7; erstere werden (ähnlich wie beim Naphtalin, s. dieses) als  $\alpha$ -, letztere als  $\beta$ -Stellungen bezeichnet. Es folgt hieraus, dass durch Ersetzung eines H-Atomes der Benzolringe je zwei isomere Monoderivate ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) des Anthracens und Anthrachinons gebildet werden können; während durch Eintritt von zwei substituierenden gleichen Gruppen je 10 isomere Biderivate entstehen (v. S. 750). Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome des Anthracens entstehen andere Isomere, welche man als  $\gamma$ -Derivate bezeichnen kann.

Die zwei mittleren C-Atome des Anthracens bilden mit je 2 C-Atomen der beiden Benzolkerne eine geschlossene, aus 6 C-Atomen bestehende Kette, welche dem Benzolring ähnlich ist. Man rechnet daher das Anthracen auch zu den condensirten Benzolen (s. Naphtalin). Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren Kohlenstoffatome angegriffen.

**Anthracen**  $C_{14}H_{10}$  entsteht, ausser nach den erwähnten synthetischen Methoden, aus vielen Kohlenstoffverbindungen bei der Einwirkung von Glühhitze und findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man gewinnt das reine Anthracen aus dem käuflichen Rohanthracen (bei  $340^\circ$  bis über  $360^\circ$  siedend) durch Krystallisation aus heissem Xylol und Alkohol, oder durch Ausziehen mit Essigester oder  $CS_2$  (s. Ann. 191, 288). Oder man stellt aus Anthrachinon zuerst Hydranthranol dar (S. 747) und kocht letzteres mit Wasser (Jour. pract. Chem. 23, 146).

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoklinen Tafeln, welche schön blau fluoresciren. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, leicht in heissem Benzol. Schmilzt bei  $213^\circ$  und destillirt etwas über  $360^\circ$ . Mit Pikrinsäure bildet es in der Lösung von Benzol die Verbindung  $C_{14}H_{10} \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3O$ , welche in rothen Nadeln krystallisirt und bei  $170^\circ$  schmilzt.

Beim Stehen der kalten gesättigten Lösung von Anthracen in Benzol im Sonnenlicht, scheidet sich eine Modification des Anthracens, Paraanthracen  $C_{14}H_{10}$  genannt, in Tafeln aus. Es ist in Benzol nur schwer löslich, wird durch Salpetersäure oder Brom nicht angegriffen, schmilzt bei  $244^\circ$  und geht hierbei in gewöhnliches Anthracen über.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung, oder durch Erhitzen von Anthracen oder Anthrachinon mit HJ-Säure und Phosphor entsteht Anthracendihydrür

$C_{14}H_{12}$ ; monokline Tafeln, die in Alkohol leicht löslich sind, bei  $107^{\circ}$  schmelzen und bei  $305^{\circ}$  destilliren. Es sublimirt schon bei niederer Temperatur in glänzenden Nadeln, und zerfällt bei dunkler Rothgluth in Anthracen und Wasserstoff. Die gleiche Umwandlung erleidet es sehr leicht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure, welche zu  $SO_2$  reducirt wird. Beim Erhitzen von Anthracen, oder des Dihydrürs mit HJ-Säure und amorphem Phosphor auf  $220^{\circ}$  entsteht Anthracenhexahydrür  $C_{14}H_{16}$ . Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei  $63^{\circ}$ , siedet bei  $290^{\circ}$  und zerfällt in der Rothgluth in Anthracen und Wasserstoff.

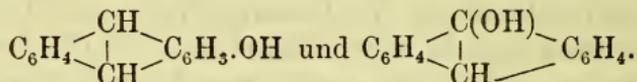
Leitet man Chlorgas über Anthracen, so entsteht das Dichlorid  $C_{14}H_{10}Cl_2$ , welches mit alkoholischer Kalilösung Monochloranthracen  $C_{14}H_9Cl$  bildet. Beim Erwärmen entsteht auch Dichloranthracen  $C_{14}H_8Cl_2$ , gelbe Blättchen, deren Lösungen prachtvoll blau fluoresciren; schmilzt bei  $209^{\circ}$ .

Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff entsteht Dibromanthracen  $C_{14}H_8Br_2$ ; goldgelbe Nadeln, die bei  $221^{\circ}$  schmelzen. Mit alkoholischer Kalilauge auf  $160^{\circ}$  erhitzt bildet es wieder Anthracen. Das isomere  $\beta$ -Dibromanthracen, durch Reduction von Dibromanthrachinon entstehend, bildet goldgelbe Tafeln und schmilzt bei  $191^{\circ}$ .

Nitroanthracen konnte nicht erhalten werden. Durch Salpetersäure (concentrirte und verdünnte, wie auch in alkoholischer Lösung) wird das Anthracen zu Anthrachinon und Dinitroanthrachinon oxydirt.

Beim Lösen von Anthracen in Schwefelsäure entstehen zwei Disulfosäuren  $C_{14}H_8(SO_3H)_2$  ( $\alpha$  und  $\beta$ ), welche beim Schmelzen mit Aetzkali zunächst zwei Dioxyanthracene und weiter die entsprechenden Dioxyanthrachinone bilden.

#### Oxyanthracene $C_{14}H_9.OH$ :

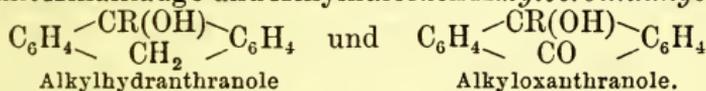


Der ersteren Formel entsprechen zwei isomere Verbindungen ( $\alpha$  u.  $\beta$ ), welche Phenole darstellen und Anthrole genannt werden;  $\beta$ -Anthrol ist aus Anthracensulfosäure (aus  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäure) und durch Reduction von Oxyanthrachinon erhalten worden; es krystallisirt in Blättchen und löst sich in Alkalien mit gelber, in Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauer Farbe. Nach Acetylirung der OH-Gruppe, nicht aber direct (vgl. die Oxydirbarkeit der Phenole, S. 599), wird es durch  $CrO_3$  und Essigsäure zu Oxyanthrachinon oxydirt.

Der Körper der zweiten Formel Anthranol genannt, entsteht durch gemässigte Reduction von Anthrachinon mit HJ-Säure und Phosphor. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt gegen 165° unter Zersetzung. Durch CrO<sub>3</sub> wird es direct zu Anthrachinon oxydirt.

Durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub entstehen Hydranthranol  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} C_6H_4$  u. Oxanthranol  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} C_6H_4$ ,

welche mit Alkalilauge und Alkylhaloiden *Alkylverbindungen* bilden:



Alkylhydranthranole

Alkyloxanthranole.

Erstere geben beim Kochen mit Salzsäure durch Abspaltung von

Wasser Alkylanthracene  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CR} \\ | \\ \text{CH} \end{array} C_6H_4$ ; letztere werden durch

Zinkstaub ebenfalls zu Alkylanthracenen reducirt, durch HJ-Säure

aber zu *Alkylanthrahydrüren*  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CRH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} C_6H_4$  etc. (s. Ann. 212, 65).

Derivate des Anthranols, in welchen der Wasserstoff der CH-Gruppe durch *Phenylreste* ersetzt ist (die sog. Phtalidine) entstehen aus den Triphenylcarbonsäuren beim Mergen mit Schwefelsäure (v. S. 733 u. 736). Durch Oxydation werden sie in Phenylloxanthranole  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CX(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} C_6H_4$  (die Phtalideine) übergeführt und

geben durch Glühen mit Zinkstaub Phenylanthracene (S. 756). Das Phenylanthranol ist dem Anthranol sehr ähnlich und schmilzt bei 141–144° (s. Ann. 202, 54).

**Dioxyanthracene** C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>. Von den 10 möglichen isomeren Diphenolen (s. S. 744 u. 750) sind 2 bekannt, von der Form HO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.OH. Sie entstehen aus den zwei Anthracendisulfosäuren beim Schmelzen mit Aetzkali und bilden durch Oxydation ihrer Acetylverbindung mit CrO<sub>3</sub> (s. oben) und Verseifen die entsprechenden Dioxyanthrachinone; die β-Verbindung (Chryszol genannt) giebt Chryszin, die α-Verbindung (Rufol) giebt Anthrarufin (s. S. 754).

Das sog. **Anthrachinon** C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Diphenylendiketon, entsteht ausser nach den S. 744 ausgeführten synthetischen Methoden, sehr leicht durch Oxydation von Anthracen, Anthrahydrür, Dichlor- und Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Man gewinnt es indem man zu der heissen Lösung von Anthracen in Eisessig Chromsäureanhydrid oder gepulvertes Kaliumdichromat hinzufügt, oder billiger durch Oxydation mit Chromsäuremischung.

Das Anthrachinon sublimirt in glänzenden gelben Nadeln, die bei 277° schmelzen, und löst sich in heissem Benzol und Salpetersäure. Es ist sehr beständig und wird durch Oxydationsmittel nur schwer verändert. Durch schweflige Säure wird es (unähnlich den wahren Chinonen, v. S. 601) nicht reducirt. Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub erhitzt bildet es wieder Anthracen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat (bei 250°) zerfällt es in zwei Molecüle Benzoösäure; mit Natronkalk erhitzt bildet es Benzol neben wenig Diphenyl. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 270° zerfällt es theilweise in Phtalsäureanhydrid.

Mit Brom auf 100° erwärmt bildet Anthrachinon Dibromanthrachinon  $C_{14}H_6Br_2O_2$ , das in gelben Nadeln sublimirt. Leichter gewinnt man es durch Oxydation von Tetrabromanthracen mit Salpetersäure; ähnlich entsteht Dichloranthrachinon. Mit Kalilauge auf 160° erhitzt bildet es Alizarin. Ein Monobromanthrachinon ( $\beta$ ) ist aus Tribromanthracen durch Oxydation erhalten worden und schmilzt bei 187°.

Durch Erwärmen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. mit 3 Th. Wasser) entsteht (neben Anthrachinon Dinitroanthrachinon  $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ . Es bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 280° schmelzen und zeigt ähnlich der Pikrinsäure die Eigenschaft mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen zu bilden (Reactiv von Fritsche). Das Mononitrochinon entsteht durch Kochen von Anthrachinon mit conc. Salpetersäure; ein hellgelbes Pulver, das bei 230° schmilzt.

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit conc. Schwefelsäure auf 250—260° entsteht  $\beta$ -Anthrachinon-monosulfosäure  $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3H$ , welche aus Wasser in gelben Blättchen krystallisirt; mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Oxyanthrachinon. Bei längerem Erhitzen mit 4—5 Th. Schwefelsäure entstehen zwei Disulfosäuren  $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$  ( $\alpha$  und  $\beta$ ). Erstere wird auch synthetisch durch Erhitzen von Orthobenzoylbenzoösäure (S. 715) mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Beim Schmelzen mit KOH bildet die erstere Anthraflavinsäure (2 OH) und Flavopurpurin (3 OH), letztere dagegen Isoanthraflavinsäure (2 OH) und Anthrapurpurin (3 OH). Zwei isomere Anthrachinon-disulfosäuren ( $\gamma$  und  $\delta$ ) entstehen aus den zwei Anthracen-disulfosäuren durch Oxydation mit Salpetersäure, und bilden mit KOH geschmolzen Chryszin, resp. Anthrarufin; zugleich entsteht das Trioxychinon, Oxychryszin oder Oxyanthrarufin (s. S. 756).

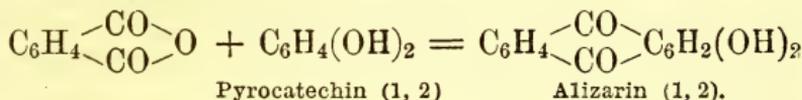
Beim Erwärmen von Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkalilauge wird es zu Anthrahydrochinon  $C_6H_4$ 

$$\begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C(OH)} \end{array}$$

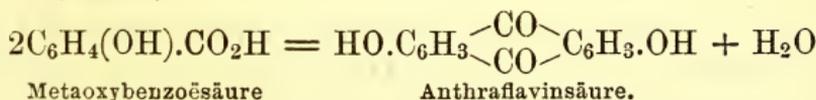
reducirt, welches durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird. An der Luft oxydirt es sich wieder zu Anthrachinon.

Durch Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon deriviren den Phenolen entsprechende **Oxyanthrachinone**, und zwar zwei Monoxyanthrachinone  $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_3.OH$  ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) und 10 Dioxyanthrachinone (v. S. 745), von denen namentlich die letzteren als Farbstoffe Bedeutung haben. Sie entstehen aus den Brom(chlor)anthrachinonen und aus den Sulfosäuren beim Schmelzen mit Alkalien, wobei die substituierenden Gruppen durch Hydroxyle ersetzt werden. Bei stärkerem Schmelzen findet meist ein weiterer Eintritt von Hydroxyle statt (aus der Monosulfosäure entstehen Oxy- und Dioxyanthrachinon); ebenso beim Schmelzen der Oxychinone, — aber wie es scheint nur derjenigen Derivate, welche in jedem Benzolkern nicht mehr als 1 Hydroxyl enthalten (Ber. II, 1613).

Synthetisch entstehen die Oxyanthrachinone (ähnlich dem Anthrachinon) beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen (ein- und mehrwerthigen) und Schwefelsäure auf  $150^\circ$  (v. S. 734):



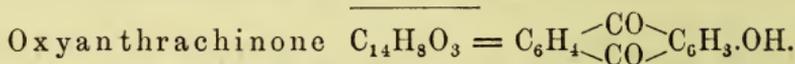
Die Di- und Tetra-oxychinone entstehen auch aus Oxy- und Dioxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wobei indessen nur die Metaderivate zu reagiren scheinen (Ber. II, 1570):



Durch längeres Schmelzen mit Alkalien werden die Oxyanthrachinone wieder in die sie componirenden Oxybenzoësäuren gespalten (ähnlich wie Anthrachinon in Benzoësäure zerfällt) und kann diese Reaction zur Bestimmung der Ortsisomerien dienen (Ber. II, 1293).

Durch Erhitzen der Oxyanthrachinone mit Zinnchlorür und Natronlauge werden in ihnen einzelne Hydroxyle reducirt (Ann. 183, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf  $150$ — $200^\circ$  werden einzelne OH-Gruppen durch Amidgruppen ersetzt, welche weiter mittelst Diazotirung eliminirt werden können (Ann.

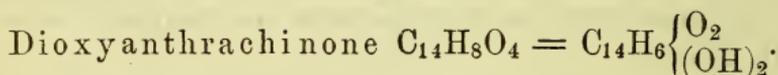
183, 202). Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden alle Anthrachinone zu Anthracen reducirt.



Das gew. Oxyanthrachinon ( $\beta$ ) entsteht aus Bromanthrachinon und aus Anthrachinonsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat; von zugleich gebildetem Alizarin wird es durch Kochen mit Calcium- oder Baryumcarbonat getrennt, wobei Alizarin gefällt wird. Synthetisch wird es aus Phtalsäureanhydrid und Phenol erhalten, zugleich neben dem isomeren Erythrooxyanthrachinon; letzteres ist in Ammoniak unlöslich, während ersteres gelöst wird. Es entsteht ferner aus Alizarin durch Erhitzen mit Zinnchlorür und aus Alizarinamid (s. oben). Es ist in heissem und kaltem Alkohol ziemlich gleich löslich, krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, schmilzt noch nicht bei 285° und sublimirt ziemlich schwer in Blättchen. Löst sich leicht in Ammoniak, in Baryt- und Kalkwasser mit rothbrauner Farbe und zersetzt  $CO_3Ba$  beim Kochen mit Wasser. Beim Schmelzen mit KOH bildet es Paraoxybenzoesäure und enthält daher wahrscheinlich die OH-Gruppe in der  $\beta$ -Stellung. Mit rauchender Salpetersäure erwärmt bildet es Phtalsäure.

Das isomere Erythrooxyanthrachinon ( $\alpha$ ) ist in heissem Alkohol löslicher als in kaltem, krystallisirt in pomeranzengelben Nadeln, schmilzt bei 173—180° und sublimirt schon bei 150°. In verdünntem Ammoniak ist es beinahe unlöslich; giebt mit Baryt- und Kalkwasser einen dunkelrothen Lack und zersetzt nicht kohlen-sauren Baryt (ähnlich dem Alizarin).

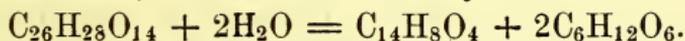
Beide Oxyanthrachinone geben beim Schmelzen mit Kalihydrat Dioxyanthrachinon (Alizarin).



Von den 10 möglichen Isomeren (S. 745) sind 9 bekannt. Vier derselben enthalten die 2 OH-Gruppen in ein und demselben Benzolkern: das Alizarin (aus Brenzcatechin) hat die Structur (1,2), das Purpuroxyanthrin ist (1,3), das Chinizarin (aus Hydrochinon) ist (1,4); das vierte Isomere (2,3) ist noch nicht ermittelt worden (vgl. S. 753).

1) Das Alizarin, Dioxyanthrachinon (1,2), ist der Farbstoff der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*), in welcher es als Ruberythrinsäure (identisch mit Morindin aus *Morinda citrifolia*) enthalten ist. Letztere zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, ferner beim Stehen mit

Wasser unter Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Fermentes, in Alizarin und Glycose:



Man gewinnt die Ruberythrinsäure  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$  indem man frische Krappwurzel mit Wasser auskocht; aus der Lösung fällt man durch neutrales essigsäures Blei verschiedene Säuren, filtrirt und fällt dann mit basisch essigsäurem Blei die Ruberythrinsäure. Das Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus dem Filtrate krystallisirt die Ruberythrinsäure in gelben Prismen, die in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich sind.

Die Zersetzung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Glycose findet schon in der Krappwurzel bei längerem Liegen an der Luft statt. Es beruhte hierauf die frühere Gewinnung des Alizarins und die Anwendung der Krappwurzel in der Färberei. Später benutzte man verschiedene Krapppräparate, in denen die Umwandlung in Alizarin eine vollständigere war. So wurde das Garancin durch Behandeln der Krappwurzel mit Schwefelsäure gewonnen, welche die Ruberythrinsäure zerlegt, das entstandene Alizarin aber nicht verändert. Gegenwärtig wendet man zum Färben fast ausschliesslich reines künstliches Alizarin an.

Künstlich ist Alizarin zuerst von Graebe und Liebermann 1868 durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Kalilauge erhalten worden. Aehnlich entsteht es auch aus Dichlor- u. Monobromanthrachinon, aus den zwei Oxyanthrachinonen und aus Anthrachinonsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat auf 250—270°. Es wird nach diesen Methoden jetzt fabrikmässig im Grossen dargestellt. Man löst die Schmelze in Wasser, fällt mit Salzsäure das Alizarin und reinigt es durch Krystallisation oder Sublimation. Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrocatechin und Schwefelsäure (S. 749).

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol in röthlichgelben Prismen oder Nadeln mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , welche bei 100° entweichen. Es schmilzt bei 275—277° und sublimirt in orangerothen Nadeln. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelrother Farbe, und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 160°.

Das Alizarin ist ein Diphenol und verhält sich ähnlich den substituirten Phenolen wie eine Säure. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; Kalk- und Barytsalze fallen

aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als blaue Niederschläge. Durch Kalk- und Barytwasser werden die Lösungen ebenfalls gefällt (Unterschied vom Oxyanthrachinon). Durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen roth gefällt (Krapplacke); durch Eisenoxydsalze schwarzviolett.

Auf dieser Eigenschaft des Alizarins mit Metalloxyden gefärbte Verbindungen zu geben beruht seine Anwendung in der Färberei und Kattundruckerei. Die Zeuge werden mit Thonerde gebeizt (indem man sie mit essigsauerm Aluminium tränkt oder bedruckt und erwärmt, wodurch Aluminiumhydrat sich in den Fasern absetzt) und dann in die Alizarinlösung getaucht; das gebildete Alizarinaluminat wird durch die Fasern fixirt. Bei der Türkischrothfärberei werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt.

Mit Zinkstaub destillirt bildet das Alizarin Anthracen; durch Salpetersäure wird es zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Zinn in alkalischer Lösung entsteht Tetrahydroxylanthracen  $C_{14}H_6(OH)_4$ , das durch Säuren in gelben Nadeln gefällt wird.

Alizarinamid  $C_{14}H_6O_2 \begin{matrix} \text{<NH}_2 \\ \text{<OH} \end{matrix}$ , durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf  $200^\circ$  erhalten, krystallisirt in metallglänzenden Nadeln, schmilzt gegen  $255^\circ$  und sublimirt. Mit Salzsäure auf  $250^\circ$  erhitzt oder beim Schmelzen mit Kalihydrat, bildet es wieder Alizarin; durch Diazotirung wird es in Oxyanthrachinon übergeführt (S. 749).

$\beta$ -Nitroalizarin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{<CO} \\ \text{<CO} \end{matrix} C_6H(NO_2)(OH)_2$  (1, 2, 3) *Alizarinorange*, durch Einwirkung von Untersalpetersäure-Dämpfen auf Alizarin oder von Salpetersäure auf die Lösung in Eisessig entstehend (Ber. 12, 584), krystallisirt aus Chloroform in orangerothen Blättchen mit grünem Reflex und schmilzt gegen  $244^\circ$ . Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und bildet Lacke. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt es Phtalsäure. Ein isomeres  $\alpha$ -Nitroalizarin (1, 2, 4) wird durch Nitrirung von Diacetylalizarin erhalten, schmilzt bei  $195^\circ$  und geht leicht in Purpurin (S. 755) über.

Durch Erhitzen von (1, 2, 3)-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure auf  $100^\circ$  entsteht das *Alizarinblau*  $C_{17}H_9NO_4$ :



Dasselbe kommt in Handel in Form eines bläulich violetten Teichs und wird zum Färben ähnlich wie das Alizarin verwandt. Da es

durch Reduktionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt wird und an der Luft sich wieder ausscheidet, eignet es sich auch zur Küpfenfärbung.

Aus Benzol krystallisirt das Alizarinblau in metallglänzenden, braunvioletten Nadeln, schmilzt gegen  $270^{\circ}$  und sublimirt. Seine Structur entspricht wahrscheinlich der des Chinolins. Beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet es die Base  $C_{17}H_{11}N = C_{14}H_8:C_3H_3N$ , Anthrachinolin (s. Ann. 201, 354).

2) Chinizarin  $C_{14}H_6(O_2)(OH)_2$  (1, 4) entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon oder (1,4)-Chlorphenol mit Schwefelsäure. Es krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzin und Alkohol in tiefrothen Nadeln und schmilzt bei  $195^{\circ}$ . In Alkalien löst es sich mit blauvioletter Farbe; mit Baryt und Magnesia bildet es einen blauvioletten, mit Thonerde einen rothen Lack. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei  $200^{\circ}$ .

3) Purpuroxanthin  $C_{14}H_6(O_2)(OH)_2$ , Xanthopurpurin (1, 3), findet sich im Krapp und entsteht aus Purpurin (Trioxyanthrachinon) durch Reduction mittelst Zinnchlorür in alkalischer Lösung, oder indem man es mit Ammoniak erhitzt und aus dem gebildeten Purpurinamid  $C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$  durch Diazotirung die Amidgruppe eliminirt (s. S. 749). Es sublimirt in langen gelbrothen Nadeln, die bei  $263^{\circ}$  schmelzen, löst sich in Alkohol und Barytwasser mit gelber Farbe und färbt nicht Beizen. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe; die heisse Lösung oxydirt sich an der Luft zu Purpurin. Durch Salpetersäure wird es zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei  $184^{\circ}$ .

4) Frangulinsäure  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$  entsteht aus Frangulin  $C_{20}H_{20}O_{10}$ , einem in der Rinde von *Rhamnus frangula* enthaltenen Glycoside. Das Frangulin bildet eine krystallinische gelbe Masse, die bei  $226^{\circ}$  schmilzt. Durch Säuren wird es in Zucker und Frangulinsäure gespalten. Die Frangulinsäure krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in orangegelben Nadeln oder Tafeln. Erst bei  $180^{\circ}$  wird sie wasserfrei und schmilzt dann bei  $252-254^{\circ}$ . Ihre Diacetylverbindung bildet bei  $184^{\circ}$  schmelzende gelbe Blätter. Mit Zinkstaub erhitzt giebt die Frangulinsäure Anthracen. Es ist unbestimmt, ob sie die zwei Hydroxyle in einem oder in beiden Benzolkernen enthält.

Die folgenden Dioxyanthrachinone enthalten die Hydroxyle in beiden Benzolkernen (vgl. S. 750).

5) Anthraflavinsäure  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$  findet sich mit Isoanthraflavinsäure im Rohalizarin, aus welchem beide durch Kalkwasser entzogen werden; man trennt sie, nach dem Fällen mit Salzsäure, mittelst Barytwasser, welches letztere mit blutrother Farbe löst.

In reinem Zustande wird die Anthraflavinsäure aus der  $\alpha$ -Anthrachinondisulfosäure (S. 748) erhalten. Synthetisch entsteht sie beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure auf  $160-200^\circ$  (vgl. S. 749); zugleich werden in geringerer Menge Metabenzbioxyanthrachinon und Anthrarufin gebildet. Die Anthraflavinsäure krystallisirt in gelben seideglänzenden Nadeln, die über  $330^\circ$  schmelzen. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe. Ihre Diacetylverbindung schmilzt bei  $227^\circ$ . Mit Alkalien geschmolzen bildet die Anthraflavinsäure Flavopurpurin.

6) Isoanthraflavinsäure  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ , im Rohalizarin enthalten (s. oben), wird in reinem Zustande aus der  $\beta$ -Anthrachinondisulfosäure erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol mit  $1H_2O$  in gelben Nadeln, die erst über  $330^\circ$  schmelzen. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Mit Alkalien geschmolzen bildet sie Anthrapurpurin. Ihre Diacetylverbindung schmilzt bei  $195^\circ$ .

7) Metabenzbioxyanthrachinon  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ , durch Condensation von Metaoxybenzoësäure entstehend (s. oben), krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln, die bei  $291-293^\circ$  schmelzen. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; ihr Kalksalz ist unlöslich. Die Diacetylverbindung schmilzt bei  $199^\circ$ .

8) Anthrarufin  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$  in geringer Menge aus Metaoxybenzoësäure entstehend (s. oben), wird durch Oxydation von  $\alpha$ -Dioxyanthracen (S. 747) erhalten. Leichter gewinnt man es durch Schmelzen der  $\delta$ -Anthrachinondisulfosäure (aus  $\alpha$ -Anthracendisulfosäure, s. S. 748) mit Alkalien (Ber. 12, 1288). Das Anthrarufin krystallisirt in gelben quadratischen Tafeln, die bei  $280^\circ$  schmelzen. Löst sich in Alkalien mit röthlichgelber Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Oxyanthrarufin (Oxychryszin). Seine Diacetylverbindung schmilzt bei  $244^\circ$ .

9) Chryszin  $C_{14}H_6(O_2)(OH)_2$  entsteht aus der Chrysaminsäure (aus Aloë), welche ein Tetranitrochryszin darstellt. Durch Reductionsmittel geht letztere in Hydrochrysamid  $C_{14}H_2(NH_2)_4(O_2)(OH)_2$  über, aus welchem durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol das Chryszin entsteht. Synthetisch entsteht es durch Oxydation von  $\beta$ -Dioxyanthracen (S. 747) oder durch Schmelzen der  $\gamma$ -Anthrachinondisulfosäure (aus  $\beta$ -Anthracendisulfosäure S. 748) mit Alkalien. Das Chryszin krystallisirt in braunrothen Nadeln oder goldgelben Blättchen, welche bei  $191^\circ$  schmelzen. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe, giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe Niederschläge, färbt aber nicht Beizen. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet das Chryszin Oxychryszin. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei  $230^\circ$ .

Das *Tetranitrochryszazin*  $C_{14}H_2(NO_2)_4(O_2)(OH)_2$  bildet die sog. *Chryszaminsäure*, welche durch Erwärmen von Aloë mit conc. Salpetersäure erhalten wird. Es krystallisirt in goldgelben Blättchen und ist eine starke zweibasische Säure. Durch Reductionsmittel wird es in das sog. Hydrochryszamid (Tetraamidochryszazin, s. oben) übergeführt, welches indigoblaue Nadeln bildet.

### 3) Trioxyanthrachinone $C_{14}H_5O_2(OH)_3$ .

Dieselben entstehen durch Oxydation der Dioxyanthrachinone oder durch Schmelzen derselben mit Alkalien (v. S. 749).

#### 1) Purpurin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H(OH)_3$ (1, 2, 4) findet sich neben

Alizarin in der Krappwurzel; man trennt es von letzterem mittelst kochender Alaunlösung, welche das Alizarin ungelöst lässt. Künstlich entsteht es aus Alizarin und Chinizarin durch Erhitzen mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure auf  $150^\circ$ ; Purpuroxanthin oxydirt sich in alkalischer Lösung schon an der Luft zu Purpurin. Ferner wird es aus Tribromanthrachinon erhalten. Das Purpurin krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in rothgelben Nadeln oder Prismen, welche bei  $100^\circ$  Wasser verlieren und dann sublimiren. Es löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und in Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser geben purpurrothe Niederschläge. Gebeizte Zeuge werden ähnlich wie durch Alizarin gefärbt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt; mit Zinkstaub destillirt bildet es Anthracen. Seine Triacetylverbindung schmilzt bei  $190-193^\circ$ .

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf  $150^\circ$  entsteht Purpurinamid  $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$  (v. Alizarinamid, S. 752). Es krystallisirt in metallglänzenden, braungrünen Nadeln, und giebt durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff Purpuroxanthin.

2) Flavopurpurin  $C_{14}H_5O_2(OH)_3$  entsteht aus Anthraflavinsäure und aus  $\alpha$ -Anthrachinondisulfosäure durch Schmelzen mit Alkalien. Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, die über  $330^\circ$  schmelzen. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

3) Anthrapurpurin  $C_{10}H_5O_2(OH)_3$  (Isopurpurin), aus Isoanthraflavinsäure und  $\beta$ -Anthrachinondisulfosäure durch Schmelzen mit Alkalien entstehend, bildet orangegelbe Nadeln, die über  $330^\circ$

schmelzen. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Seine Triacetylverbindung schmilzt über 330°.

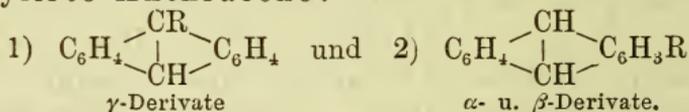
4) Oxychryszazin  $C_{10}H_5O_2(OH)_3$ , Oxyanthrarufin, entsteht aus Chryszazin und Anthrarufin (resp. aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Anthrachinon-disulfosäure S. 748) beim Schmelzen mit Alkalien (Ber. 12, 1289). Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen röthlichen Nadeln, sublimirt in rothen Nadeln. Löst sich in verdünnten Alkalien mit blau- bis rothvioletter Farbe, die durch conc. Kalilauge kornblumenblau wird.

Ein Tetraoxyanthrachinon  $C_6H_2(OH)_2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$ , Anthrachryson genannt, ist aus symm. Dioxybenzoësäure durch Destillation und durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bis 140° erhalten worden (vgl. S. 749). Es ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in gelbrothen Nadeln, die bei 320° schmelzen. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Anthracen.

Isomer mit Anthrachryson ist das Ruffopin  $C_{14}H_8O_6$ , welches aus Opian säure (S. 673) und Protocatechusäure mit Schwefelsäure erhalten wird. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Anthracen.

Die durch Erhitzen von Gallussäure und Digallussäure mit Schwefelsäure entstehende Ruffgallussäure  $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$  ist ein Hexaoxy-anthrachinon (Ber. 10, 881). Sie bildet rothbraune Krystalle, die bei 120° Wasser verlieren und in rothen Nadeln sublimiren. In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist sie nur schwer löslich. In conc. Kalilauge löst sie sich mit indigoblauer Farbe. Durch Natriumamalgam wird sie zu Alizarin reducirt.

#### Alkylierte Anthracene:



Die Derivate der ersteren Form, welche als  $\gamma$ -Derivate bezeichnet werden können (s. S. 745) entstehen aus den alkylierten Hydranthranolen (S. 747) beim Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure. Sie verbinden sich mit Pikrinsäure zu charakteristischen Verbindungen (Ann. 212, 100).

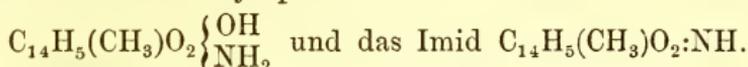
Aethylanthracen  $C_{14}H_9(C_2H_5)$  schmilzt bei 60°, Isobutylanthracen bei 57°, Amylanthracen bei 59°. Letzteres wird durch  $CrO_3$  zu Amyloxanthranol oxydirt.

Das diesen Alkylderivaten entsprechende Phenylanthracen  $C_{14}H_9(C_6H_5)$  entsteht in analoger Weise aus Phenylanthranol (S. 747) beim Glühen mit Zinkstaub und schmilzt bei 152° (Ann. 202, 48).

Die Verbindungen der Formel 2 können in zwei Isomeren ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) existiren; bis jetzt ist indessen nur ein Methylanthracen bekannt,

**Methylanthracen**  $C_{14}H_9.CH_3$  entsteht aus Ditolylmethan und Ditolylaethan beim Leiten ihrer Dämpfe durch eine glühende Röhre (v. S. 744); ferner beim Erhitzen von Emodin (s. unten) und von Chrysophansäure mit Zinkstaub. Es findet sich im Rohanthracen und entsteht auch aus Terpentinöl in der Rothgluth. Es ist dem Anthracen sehr ähnlich, krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern, die bei  $190^\circ$  schmelzen. Mit Pikrinsäure bildet es eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Mit Chromsäure in Eisessig oxydirt bildet es Anthrachinoncarbonsäure. Conc. Salpetersäure oxydirt es zu Methylanthrachinon (bei  $163^\circ$  schmelzend).

Ein Dioxychinon des Methylanthracens ist die **Chrysophansäure**  $C_{14}H_5(CH_3)(O_2)(OH)_2 = C_{15}H_{10}O_4$ , Rheinsäure. Dieselbe findet sich in der Flechte *Parmelia parietina*, in den Sennesblättern (von Cassiaarten) und in der Rhabarberwurzel (von Rheumarten), und kann denselben durch Aether oder Alkalien entzogen werden. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln oder Prismen, die bei  $162^\circ$  schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Durch Zinkstaub wird sie zu Methylanthracen reducirt. Mit Salpetersäure erwärmt bildet sie ein Tetranitroproduct. Durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak entstehen aus der Chrysophansäure das Amid

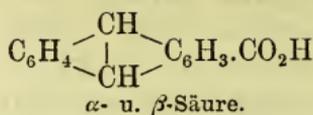
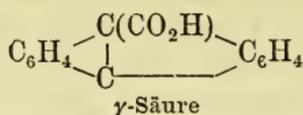


Ein isomeres Dioxymethylanthrachinon ist das sog. **Methylalizarin**  $C_{15}H_{10}O_4$ , welches aus der Methylanthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Alkalien erhalten wird. Es ist dem Alizarin sehr ähnlich, schmilzt bei  $250-252^\circ$  und sublimirt leicht in rothen Nadeln. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe.

Ein Trioxychinon des Methylanthracens ist das **Emodin**  $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3) \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (OH)_3 \end{array} \right.$ , welches sich in der Faulbeerrinde und der Rhabarberwurzel neben Chrysophansäure findet. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Methylanthracen. Orangerothe Krystalle, die bei  $245-250^\circ$  schmelzen.

**Dimethylanthracen**  $C_{14}H_8(CH_3)_2$  ist aus hochsiedenden Anilinölen erhalten und bildet glänzende Blättchen, die bei  $224-225^\circ$  schmelzen. Durch Oxydation bildet es ein Chinon und eine Mono- und Dicarbonsäure. Ein isomeres Dimethylanthracen entsteht aus Xylylchlorid  $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$  und schmilzt bei  $200^\circ$ .

Anthracencarbonsäuren :



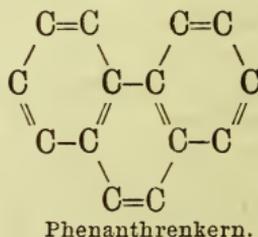
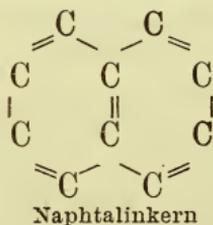
γ-Anthracencarbonsäure (ihr Chlorid) entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit  $\text{COCl}_2$  auf  $200^\circ$ . Sie ist in heissem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, krystallisirt in gelblichen Nadeln und schmilzt bei  $206^\circ$  unter Zersetzung in  $\text{CO}_2$  und Anthracen. Durch  $\text{CrO}_3$  in Eisessiglösung wird sie zu Anthrachinon oxydirt.

Die α- und β-Säure entstehen aus den Anthracenmonosulfosäuren (aus Anthrachinonsulfosäure durch Reduction mit HJ-Säure oder Natriumamalgam) durch Destillation mit Blutlaugensalz und Verseifen der Cyanide. Die Säure aus dem schwer löslichen Baryumsalz (β), in grösster Menge entstehend, schmilzt gegen  $280^\circ$  und sublimirt unzersetzt; die andere (α) schmilzt unregelmässig bei  $260^\circ$ . Durch Oxydation der α- und β-Carbonsäuren mit  $\text{CrO}_3$  sind zwei Anthrachinoncarbonsäuren  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  erhalten worden, welche beide bei  $285^\circ$  schmelzen (s. Ber. 13, 47).

Eine Trioxyanthrachinoncarbonsäure ist das sog. Pseudopurpurin  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7 = \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ , Purpurincarbonsäure. Es findet sich im Rohpurpurin (aus Krapp) und krystallisirt aus Chloroform in rothen Blättchen, die bei  $218\text{--}220^\circ$  schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf  $180^\circ$  oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in  $\text{CO}_2$  und Purpurin.

#### 4) Derivate mit condensirten Benzolkernen.

Die hierher gehörenden Benzolkohlenwasserstoffe enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne in der Weise mit einander verbunden, dass je zwei Kernen zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam angehören — wie aus folgenden Structurformeln der Kerne des Naphtalins  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Phenanthrens  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  ersichtlich ist:



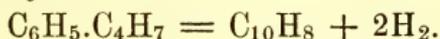
Das Phenanthren, mit 3 Benzolringen, kann auch als ein Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$  aufgefasst werden, in welchem zwei

mit einander verbundene Kohlenstoffatome  $C=C$  in zwei Orthostellungen der beiden Benzolkerne eingefügt sind, in der Weise dass ein dritter Benzolring gebildet wird.

Eine ähnliche Structur besitzen Pyren  $C_{16}H_{10}$ , Chrysen  $C_{18}H_{12}$ , Picen  $C_{22}H_{14}$ , ferner Acenaphten  $C_{14}H_{10}$ , Fluoranthen  $C_{15}H_{10}$  und andere Kohlenwasserstoffe, welche alle in den hochsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers enthalten sind.

### Naphtalin.

Das Naphtalin  $C_{10}H_8$  entsteht, gleich vielen andern Benzolkohlenwasserstoffen, durch Einwirkung von Glühhitze auf viele Kohlenstoffverbindungen, namentlich wenn sie in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es findet sich daher im Steinkohlentheer und scheidet sich aus dem von  $180-220^\circ$  siedenden Antheil beim Abkühlen als braune Masse aus, die weiter gereinigt wird. Synthetisch entsteht das Naphtalin aus Phenylbutylen  $C_6H_5.C_4H_7$  (aus Benzylchlorid  $C_6H_5.CH_2Cl$  und Allyljodid  $C_3H_5J$  mit Natrium), wenn man dasselbe oder sein Bromid über rothglühenden Kalk oder Bleioxyd leitet:



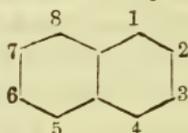
Zur Reinigung wird das rohe Naphtalin abgepresst, mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit Wasserdampf überdestillirt und sublimirt. Um es von Spuren von Phenolen zu befreien, die Röthung des Naphtalins verursachen, erhitzt man es mit Schwefelsäure und etwas Braunstein (Ber. 14, 1756).

Das Naphtalin ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Es krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei  $79^\circ$  und siedet bei  $218^\circ$ . Es ist sehr leicht flüchtig, destillirt mit Wasserdampf über und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Mit Pikrinsäure bildet es die krystallinische Verbindung  $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , die aus heissem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und bei  $149^\circ$  schmilzt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Chromsäuremischung aber allmählich verbrannt (v. S. 669).

Aehnlich den Benzolen bildet das Naphtalin mit Wasserstoff und Chlor Additionsproducte. Die Hydrüre (Di- bis Dekahydrür) entstehen beim Erhitzen mit  $\text{PH}_4\text{J}$  oder mit HJ-Säure und Phosphor. Das Tetrahydrür  $\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{H}_4$  ist eine penetrant riechende Flüssigkeit, die bei  $205^\circ$  siedet. In der Glühhitze zerfallen die Hydrüre in Wasserstoff und Naphtalin.

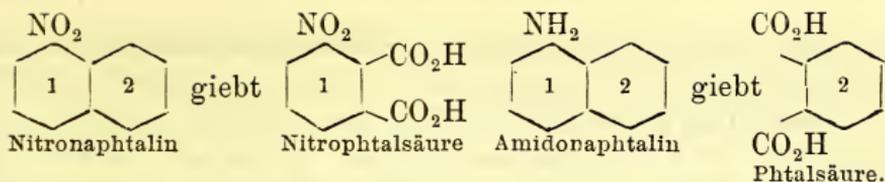
Leitet man Chlorgas über Naphtalin, so schmilzt es und bildet Chloradditionsproducte. Das Dichlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$  ist flüssig und zersetzt sich leicht in Monochlornaphtalin und  $\text{HCl}$ . Das Tetrachlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$  krystallisirt aus  $\text{CHCl}_3$  in grossen Rhomboëdern und schmilzt bei  $182^\circ$ . Beim Kochen oder durch alkoh. Kali zerfällt es in Dichlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$  und  $2\text{HCl}$ .

Das Naphtalin besteht aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen (S. 758) (Erlenmeyer und Graebe) und kann seine Structur durch das Symbol



ausgedrückt werden, in welchem die Zahlen die 8 Affinitäten der zwei Benzolkerne bezeichnen. Diesem Schema entsprechend sind die Stellen 1, 4, 5 und 8 gleichwerthig, ebenso sind die Stellen 2, 3, 6 und 7 (ähnlich wie im Anthracen und Anthrachinon, S. 744); die ersteren werden als  $\alpha$ -Stellungen, die letzteren als  $\beta$ -Stellungen bezeichnet. Es folgt hieraus, dass durch Ersetzung von Wasserstoff im Naphtalin je 2 isomere Monoderivate  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{X}$  ( $\alpha$  und  $\beta$ ) und je 10 isomere Biderivate  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{X}_2$  existiren können.

Diese Schlüsse über die Zahl der Isomeren und die angenommene Structur des Naphtalinkerns sind durch zahlreiche Reactionen völlig erwiesen. Das Vorhandensein eines Benzolringes im Naphtalin folgt aus seiner Synthese aus Phenylbutylen und aus seiner Oxydation zu Phtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ , in welcher die 2 C-Atome der Carboxylgruppen sich in der Orthostellung befinden. Die Existenz des zweiten Benzolringes ergiebt sich daraus, dass bei Zerstörung auch des ersten Benzolringes (bei Oxydationen) Phtalsäure oder deren Derivate gebildet werden. So entsteht aus Nitronaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$  durch Zerstörung des einen Benzolringes Nitrophtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2$ ; reducirt man aber das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin und oxydirt letzteres, so wird der die Amidogruppe haltende Benzolring zerstört und wiederum ein Benzolderivat — die Phtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$  gebildet:



Zu ganz analogen Resultaten hat auch zuerst die Oxydation von gechlorten Naphtalinen geführt (Graebe, Ann. 149, 20).

Das Vorhandensein von zwei verschiedenen Stellungen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) im Naphtalin ergibt sich aus der Existenz zweier isomerer Reihen von Monoderivaten des Naphtalins  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{X}$ . Der directe Nachweis, dass im Naphtalin vier  $\alpha$ -Stellungen (2 in jedem Benzolkern) vorhanden sind, ist von Atterberg geführt worden (Ber. 9, 1736 u. 10, 547).

Dass die  $\alpha$ -Stellungen dem Orte 1 (= 4, 5, 8) entsprechen, ergibt sich daraus, dass nur die  $\alpha$ -Derivate befähigt sind ein wahres Chinon ( $\alpha$ -Naphtochinon) zu bilden (Liebermann, Ann. 163, 225). Der Beweis, dass die  $\alpha$ -Stellungen sich neben den beiden Benzolkernen gemeinsamen 2 C-Atomen befinden, ist von Nölting und Reverdin erbracht worden (Ber. 13, 36).

Von den zahlreichen bekannten Derivaten des Naphtalins sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden. Eine Monographie der Naphtalinderivate s. Reverdin und Nölting, „Ueber die Constitution des Naphtalins.“ 1880.

#### Halogenderivate.

$\alpha$ -Chlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$  entsteht beim Chloriren von siedendem Naphtalin, ferner aus Naphtalindichlorid (S. 760) mit alkoh. Kali aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure mit  $\text{PCl}_5$  und aus  $\alpha$ -Amidonaphtalin mittelst salpetriger Säure. Es bildet eine gegen  $263^\circ$  siedende Flüssigkeit.  $\beta$ -Chlornaphtalin, aus  $\beta$ -Naphtol und  $\beta$ -Naphtylamin bildet perlmutterglänzende Blätter, schmilzt bei  $56^\circ$  und siedet bei  $265^\circ$ . Perchlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{Cl}_8$ , das Endproduct der Chlorirung, schmilzt bei  $203^\circ$  und siedet gegen  $400^\circ$ .

$\alpha$ -Bromnaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$  entsteht durch Bromiren, ist flüssig und siedet bei  $277^\circ$ .  $\beta$ -Bromnaphtalin, aus  $\beta$ -Naphtylamin, bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei  $68^\circ$ .

$\alpha$ -Jodnaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}$ , aus Quecksilbernaphtyl mit Jod entstehend, erstarrt erst in der Kälte und siedet gegen  $300^\circ$ .  $\beta$ -Jodnaphtalin, aus  $\beta$ -Naphtylamin, schmilzt bei  $54^\circ$ .

*Homologe* Naphtaline entstehen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Bromnaphtalin mit Alkyljodiden in aetherischer Lösung (v. S. 506).

$\alpha$ -Methylnaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$  entsteht auch bei der Destillation von Colophonium mit Zinkstaub und bildet eine

bei 232 ° siedende Flüssigkeit.  $\beta$ -Methylnaphtalin findet sich im Steinkohlentheer, erstarrt in der Kälte und siedet bei 243°.

Dimethylnaphtalin  $C_{10}H_6(CH_3)_2$ , aus Dibromnaphtalin und Jodmethyl und im Steinkohlentheer enthalten, siedet bei 263°. Aethylnaphtalin,  $C_{10}H_7.C_2H_5$ , aus Bromnaphtalin, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 251°.

Phenylnaphtalin  $C_{10}H_7.C_6H_5$  entsteht neben Dinaphtyl beim Durchleiten von Bromnaphtalin und Benzol durch eine rothglühende Röhre. Blau fluorescirende Blättchen, die bei 102° schmelzen und pomeranzenähnlich riechen. Benzylnaphtalin  $C_{10}H_7.CH_2.C_6H_5$ , Naphtylphenylmethan, entsteht aus Naphtalin und Benzylchlorid mit Zinkstaub, krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 58,5° und siedet bei 355°.  $\alpha$ -Dinaphtylmethan  $C_{10}H_7.CH_2.C_{10}H_7$  entsteht aus Methylal und Naphtalin mittelst Schwefelsäure (vgl. S. 708), bildet farblose Prismen, schmilzt bei 109° und siedet über 360°.

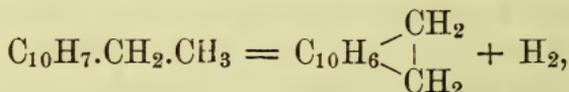
Durch Einwirkung von Chloral und Schwefelsäure entstehen zwei Dinaphtyltrichloraethane  $(C_{10}H_7)_2CH.CCl_3$ . Das  $\beta$ -Derivat schmilzt bei 156° und bildet beim Glühen mit Zinkstaub Dinaphtylacetylen  $C_{10}H_7.C:C.C_{10}H_7$  (vgl. S. 713), welches dem Tolan (S. 737) entspricht.

Durch Einwirkung von  $AlCl_3$  auf ein Gemenge von Naphtalin mit Phenylessigsäurechlorid  $C_6H_5.CH_2.COCl$  entsteht Naphtylbenzylketon  $C_{10}H_7.CO.CH_2.C_6H_5$  (bei 57° schmelzende Tafeln), aus dem durch Reduction Naphtylbenzylmethan  $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.C_6H_5$  (v. S. 739) gebildet wird; letzteres bildet beim Leiten durch ein glühendes Rohr Chrysen  $C_{18}H_{12}$ .

Beim Leiten der Dämpfe von Naphtalin durch eine glühende Röhre entstehen drei Dinaphtyle  $C_{10}H_7.C_{10}H_7 = C_{20}H_{14}$   $\alpha\alpha$ -Dinaphtyl, aus  $\alpha$ -Bromnaphtalin mit Natrium und durch Oxydation von Naphtalin mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure erhalten, bildet glänzende Blätter, schmilzt bei 154° und destillirt über 360°.

Quecksilbernaphtyl  $(C_{10}H_7)_2Hg$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\alpha$ -Bromnaphtalin in Benzollösung. Löst sich in heissem Benzol, schmilzt bei 243° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Durd Jod wird es in Jodnaphtalin und  $HgJ_2$  zerlegt.

Leitet man  $\alpha$ -Aethylnaphtalin (oder Benzol und Aethylen) durch eine glühende Röhre, so entsteht Acenaphten  $C_{12}H_{10}$ :



ähnlich wie Naphtalin aus Phenylbutylen (S. 759) gebildet wird. Das Acenaphten findet sich auch im Steinkohlentheer,

und scheidet sich aus der bei 265—275 ° siedenden Fraction beim Abkühlen aus. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 95 ° und siedet bei 277 ° (i. D.). Durch Chromsäuremischung wird es zu Naphtalensäure  $C_{10}H_6(CO_2H)_2$  oxydirt. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu  $C_{12}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , das in langen Nadeln krystallisirt und bei 161 ° schmilzt. Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so entsteht durch Abspaltung von

2H Acenaphtylen  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{matrix}$ , das aus Alkohol in gelben

Tafeln krystallisirt, schon bei gew. Temperatur sublimirt. bei 92 ° schmilzt und bei 270 ° unter theilweiser Zersetzung siedet. Seine Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 202 °. Durch Chromsäuremischung wird es gleich dem Acenaphten zu Naphtalsäure oxydirt.

Nitrosonaphtalin  $C_{10}H_7(NO)$  entsteht durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilbernaphthyl in  $CS_2$ -Lösung. Aus der Lösung in Benzol wird es durch Ligoïn in gelben Warzen abgeschieden, die sich an der Luft röthen. Es schmilzt bei 89 °, zersetzt sich bei 134 °, besitzt einen scharfen Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich in Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Die Lösung in Phenol wird durch Schwefelsäure tief blau gefärbt (vgl. S. 591).

Nitronaphtalin  $C_{10}H_7(NO_2)$ . Bis jetzt ist nur das  $\alpha$ -Derivat bekannt, welches durch Nitriren von Naphtalin erhalten wird.

Zur Darstellung löst man Naphtalin in Eisessig, fügt gew. Salpetersäure hinzu und kocht etwa eine halbe Stunde. Oder man löst Naphtalin in gew. Salpetersäure und lässt 5—6 Tage stehen (Ann. 169, 82).

Das  $\alpha$ -Nitronaphtalin krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, schmilzt bei 61 ° und siedet bei 304 °. Mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet es Nitrophtalsäure (bei 210 ° schmelzend).

Beim Kochen von Nitronaphtalin mit Salpetersäure entstehen zwei Dinitronaphtaline  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ . Die sog.  $\alpha$ -Verbindung (1,5) bildet farblose Prismen und schmilzt bei 217 °; die sog.  $\beta$ -Verbindung krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 170 °. Ein drittes Dinitronaphtalin, aus Dinitronaphtylamin, schmilzt bei 144 °. Durch Kochen der Dinitronaphtaline mit rauchender Salpetersäure sind 3 Trinitro- und 2 Tetranitronaphtaline erhalten worden.

Amidonaphtaline  $C_{10}H_7.NH_2$ , Naphtylamine.

$\alpha$ -Naphtylamin, durch Reduction von  $\alpha$ -Nitronaphtalin erhalten, bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen, schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $300^\circ$ . An der Luft färbt es sich roth, sublimirt leicht und besitzt einen stechenden Geruch. Mit Säuren bildet es krystallinische Salze. Durch Oxydationsmittel (wie Chromsäure, Eisenchlorid, Silbernitrat) wird in den Lösungen der Salze ein blauer Niederschlag erzeugt, der sich in kurzer Zeit in ein rothes Pulver von Oxynaphtamin  $C_{10}H_9NO$  verwandelt. Beim Kochen mit Chromsäuremischung bildet Naphtylamin  $\alpha$ -Naphtochinon.

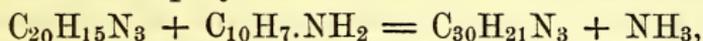
Beim Nitriren der Acetylverbindung (bei  $159^\circ$  schmelzend) entstehen zwei Nitronaphtylamine  $C_{10}H_6(NO_2).NH_2$ , von denen das bei  $191^\circ$  schmelzende (1,4) durch Oxydation  $\alpha$ -Naphtochinon bildet; durch Elimination der Amidgruppe entsteht aus ihm gew.  $\alpha$ -Nitronaphtalin ( $\alpha=4$ ). Mit Kalilauge gekocht bildet das Nitronaphtylamin  $\alpha$ -Nitronaphtol, — ähnlich wie aus (1,4)-Nitranilin (1,4)-Nitrophenol entsteht (vgl. S. 592). Das zweite Nitronaphtylamin schmilzt bei  $158^\circ$  und giebt mit Kali gekocht  $\beta$ -Nitronaphtol. Beide verbinden sich nicht mehr mit Säuren.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die kalte alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin entsteht Diazoamidonaphtalin  $C_{10}H_7.N_2.NH.C_6H_5$ , das in braunen Blättchen krystallisirt und beim Erwärmen mit Säuren in  $\alpha$ -Naphtol und  $\alpha$ -Naphtylamin zerfällt. Lässt man dagegen auf alkoh. Naphtylamin salpetrige Säure bei gew. Temperatur einwirken, so entsteht durch moleculare Umlagerung (v. S. 568) Amidoazonaphtalin  $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6NH_2$ .

Zur Darstellung des letzteren fügt man zu einer kalten gesättigten Lösung von HCl-Naphtylamin (2 Mol.) eine verdünnte wässrige Lösung von KOH (1 Mol.) und  $KNO_2$  (1 Mol.) (vgl. S. 558). Es scheidet sich dann ein brauner amorpher Niederschlag aus, der durch Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt wird (Ber. 7, 1290).

Das Amidoazonaphtalin krystallisirt in braunrothen Nadeln mit grünem Metallglanz, schmilzt bei  $174^\circ$  und ist in Alkohol leicht löslich; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelblauer Farbe. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es gelb und violett gefärbte Salze, die durch conc. Säuren (bei Gegen-

wart von Alkohol) dunkelblau gefärbt werden. Beim Erhitzen mit HCl-Naphtylamin bildet es eine Base  $C_{30}H_{21}N_3$ :



welche ganz dem Azodiphenylblau entspricht und zur Klasse der Indulinfarbstoffe gehört (v. S. 570).

Das HCl-Salz dieser Base  $C_{30}H_{21}N_3.HCl + H_2O$  findet sich im Handel als dunkelbraunes Pulver unter dem Namen Naphtalin roth (Magdalaroth) und findet als schön hellrother Farbstoff Anwendung. Es krystallisirt in grünen metallglänzenden Nadeln und löst sich in Alkohol mit rother Farbe; die verdünnte Lösung zeigt prachtvolle Fluorescenz. Durch Alkyljodide werden aus dem Salze andere Farbstoffe erhalten. Beim Kochen mit Zinkstaub wird die alkoh. Lösung entfärbt, färbt sich aber wieder an der Luft roth.

Azonaphtalin  $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_7$  kann nicht aus Nitronaphtalin durch Reduction mit alkoh. Kali erhalten werden (vgl. S. 567); es entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk oder Zinkstaub und schmilzt bei  $280^\circ$ .

$\beta$ -Naphtylamin  $C_{10}H_7.NH_2$  ist zuerst aus Nitro- $\alpha$ -bromnaphtalin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten worden und wird leicht durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit Chlorzinkammoniak (v. S. 531) auf  $210^\circ$  gewonnen (neben Dinaphtylamin  $(C_{10}H_7)_2NH$ ). Es entsteht ferner auch beim Einleiten von  $NH_3$ -Gas in stark erwärmtes  $\beta$ -Naphtol; ähnlich wird beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit HCl-Anilin Phenylnaphtylamin  $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ , gebildet (Ber. 13, 1850).

Das  $\beta$ -Naphtylamin krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei  $112^\circ$ . Es ist geruchlos und wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Das durch Nitriren von Acet- $\beta$ -naphtylamin erhaltene Nitro- $\beta$ -naphtylamin  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NO}_2 \text{ (1)} \\ \text{NH}_2 \text{ (2)} \end{matrix}$  schmilzt bei  $123,5^\circ$  und giebt beim Kochen mit Natronlauge Nitro- $\beta$ -naphtol (Ann. 211, 44).

Diamidonaphtaline  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ , Naphtylendiamine, sind durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidonaphtaline erhalten worden. Die (1, 4)-Verbindung, aus (1, 4)-Nitronaphtylamin, giebt durch Oxydation leicht Naphtochinon.

Beim Erwärmen von Naphtalin (4 Th.) mit Schwefelsäure (3 Th.) bis  $80^\circ$  entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulf-

säure  $C_{10}H_7.SO_3H$ , welche man mittelst der Baryum- oder Bleisalze trennt (Ber. 3, 166); die Salze der  $\alpha$ -Säure sind in Wasser weit leichter löslich als die der  $\beta$ -Säure. Die freien Säuren sind krystallinisch und leicht zerfliesslich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht die  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure über (ähnlich der Orthophenolsulfosäure); letztere entsteht daher bei höherer Temperatur ( $160^\circ$ ) ausschliesslich. Die  $\alpha$ -Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $200^\circ$  in Naphtalin und Schwefelsäure, während die  $\beta$ -Säure unverändert bleibt. Das Chlorid der  $\alpha$ -Säure  $C_{10}H_7.SO_2Cl$  ist in Aether leichter löslich und schmilzt bei  $66^\circ$ , das Chlorid der  $\beta$ -Säure bei  $76^\circ$ ; beide krystallisiren in glänzenden Blättchen. Durch Zink und Schwefelsäure entstehen aus ihnen Mercaptane  $C_{10}H_7.SH$ .

Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen zwei Disulfosäuren  $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ , aus welchen durch Destillation mit Cyankalium zwei Dicyanide  $C_{10}H_6(CN)_2$  erhalten werden.

### Phenolderivate.

$\alpha$ -Naphtol  $C_{10}H_7.OH$  entsteht aus  $\alpha$ -Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung und durch Schmelzen von  $\alpha$ -Naphtalin-sulfosäure mit Alkalien. Es ist in heissem Wasser nur schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln und riecht phenolartig; schmilzt bei  $95^\circ$ , siedet bei  $278$ — $280^\circ$  und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol  $C_{20}H_{12}(OH)_2$ . Die Acetylverbindung  $C_{10}H_7.O.C_2H_3O$  schmilzt bei  $46^\circ$ .

Durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder von  $KNO_2$  und Schwefelsäure, vgl. S. 591) auf  $\alpha$ -Naphtol entstehen zwei Nitronaphtole  $C_{10}H_6(NO).OH$  ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -), welche durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz die entsprechenden Nitronaphtole  $C_{10}H_6(NO_2)OH$  bilden. Dieselben entstehen auch aus den zwei Nitro- $\alpha$ -naphtylaminen  $C_{10}H_6(NO_2).NH_2$  (S. 764) beim Kochen mit Alkalilauge. Die  $\alpha$ -Verbindung (1, 4) krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln und schmilzt bei  $164^\circ$ . Ihr Natriumsalz fand als *Campobellogelb* Anwendung. Durch Reduction entsteht aus ihr (1, 4)-Amidonaphtol  $C_{10}H_6(NH_2).OH$ , das leicht (durch Eisenchlorid) zu  $\alpha$ -Naphtochinon oxydirt wird.

Dinitro- $\alpha$ -naphтол  $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$  entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf  $\alpha$ -Naphтол,  $\alpha$ -Naphтоlsulfosäure  $C_{10}H_6(OH).SO_3H$ , die beiden Nitro- $\alpha$ -naphтоle und auf  $\alpha$ -Naphтыlamin. Man gewinnt es aus der  $\alpha$ -Naphтоlsulfosäure durch Erwärmen mit gew. Salpetersäure. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei  $138^\circ$ . Es zerlegt kohlen saure Alkalien und bildet mit 1 Aeq. der Basen gelbe Salze, die Seide schön goldgelb färben. Das Natriumsalz  $C_{10}H_5(NO_2)_2.ONa + H_2O$  findet in der Färberei als *Naphталingelb* (Martiusgelb) Anwendung. Das Kaliumsalz der Dinitronaphтоlsulfosäure  $C_{10}H_4(NO_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} SO_3K \\ OK \end{array} \right.$ , welche

durch Nitriren von Naphтолtrisulfosäure gewonnen wird, bildet das technische *Naphтолgelb*.

Durch weiteres Nitriren von Dinitronaphтол mit Salpeterschwefelsäure entsteht *Trinitronaphтол*  $C_{10}H_4(NO_2)_3.OH$ , das aus Eisessig in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt und bei  $177^\circ$  schmilzt. Seine Salze färben ähnlich dem Naphталingelb.

$\beta$ -Naphтол  $C_{10}H_7.OH$ , aus  $\beta$ -Naphталinsulfosäure und  $\beta$ -Naphтыlamin, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen; schmilzt bei  $122^\circ$ , siedet bei  $286^\circ$  und ist leicht flüchtig. Durch Eisenchlorid wird die Lösung grünlich gefärbt und scheidet dann Dinaphтол  $C_{20}H_{12}(OH)_2$  ab. Die Acetylverbindung schmilzt bei  $60^\circ$ .

Durch salpetrige Säure entsteht aus  $\beta$ -Naphтол leicht das Nitronaphтол  $C_{10}H_6(NO).OH$  (1, 2), welches braune Krystalle bildet und bei  $109,5^\circ$  schmilzt. Durch Salpetersäure wird es zu Nitronaphтол  $C_{10}H_6(NO_2).OH$  oxydirt, das auch aus Nitro- $\beta$ -Naphтыlamin (S. 765) durch Kochen mit Natronlauge erhalten wird. Es bildet braune Blättchen, die bei  $103^\circ$  schmelzen. Dinitronaphтол  $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$  entsteht beim Erwärmen von  $\beta$ -Naphтол mit Alkohol und verdünnter Salpetersäure, bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei  $195^\circ$ .

Amido- $\beta$ -naphтол  $C_{10}H_6(NH_2).OH$  (1, 2) entsteht durch Reduction von Nitronaphтол (1, 2) mit Zinnsalz und Salzsäure, ferner aus  $\beta$ -Naphтолorange (s. unten) durch Spaltung mit Zinn und Salzsäure (Ann. 211, 53). Es bildet weisse glänzende Krystallblätter, löst sich in Aether mit prachtvoll violetter Fluorescenz, in Ammoniak mit gelber Farbe,

die an der Luft dunkelbraun wird. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung bildet es  $\beta$ -Naphtochinon.

Fügt man zu der Lösung von Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure)  $\beta$ -Naphtol, so entsteht Naphtolazobenzolsulfosäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , deren Natriumsalz das sog.  $\beta$ -Naphtolorange des Handels bildet. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in (1, 2)-Amidonaphtol und Sulfanilsäure gespalten. Ganz analog constituirt ist die Naphtolazonaphtalinsulfosäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , die rothe Salze bildet und deren Natriumsalz (das sog.  $\beta$ -Echthroth) mit  $\beta$ -Naphtolorange gemengt das „Rouge français“ darstellt (Ber. 13, 268).

Durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf  $200^\circ$  oder Kochen mit Schwefelsäure (von 50 %) bilden beide Naphtole Naphtyläther  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{O}$  (Ber. 14, 195).

Dioxy-naphtaline  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$ . Von den 10 möglichen Isomeren sind 6 bekannt; unter ihnen seien die den zwei Naphtochinonen entsprechenden erwähnt.

$\alpha$ -Hydronaphtochinon (1, 4) entsteht aus  $\alpha$ -Naphtochinon beim Kochen mit HJ-Säure und Phosphor. Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei  $173^\circ$ . Durch Chromsäure wird es leicht wieder zu  $\alpha$ -Naphtochinon oxydirt.

$\beta$ -Hydronaphtochinon (1, 3) scheidet sich beim Stehen der Lösung von  $\beta$ -Naphtochinon in wässriger schwefliger Säure in silberglänzenden Blättchen ab, die gegen  $60^\circ$  schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft intensiv grün wird.

$\alpha$ -Naphtochinon  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$ , welches ganz dem gew. Benzochinon (S. 602) entspricht, entsteht durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphtylamin, Nitro- $\alpha$ -naphtol, Diamidonaphtalin (1, 4) und Amido- $\alpha$ -naphtol (1, 4) mit Chromsäuremischung (v. Ber. 14, 1795); ferner von Naphtalin mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessiglösung. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben rhombischen Tafeln und schmilzt bei  $125^\circ$ . Es ist dem gew. Chinon ganz ähnlich, besitzt den stechenden Chinongeruch, ist leicht flüchtig und geht mit Wasserdampf leicht über. Durch Salpetersäure wird es zu Phtalsäure oxydirt.

Das sog.  $\beta$ -Naphtochinon  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$  entsteht durch Oxydation von Amido- $\beta$ -naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{OH}$  (1, 2) mit Chromsäuremischung (Ann. 211, 49). Krystallisirt aus Aether

oder Benzol in orangefarbenen Blättchen und zersetzt sich bei 115—120°. Es unterscheidet sich von den wahren Chinonen (v. S. 602) durch seine Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit, ist dem Anthrachinon (S. 747) und noch mehr dem sog. Phenanthrenchinon (S. 771) sehr ähnlich und muss gleich letzterem als ein Orthodiketon  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CO \\ \diagdown CH:CH \end{matrix} >$  aufgefasst werden. Es löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe, die beim Schütteln der Lösung mit Luft dunkel wird. Durch schweflige Säure wird es schon bei gew. Temperatur zu  $\beta$ -Naphthohydrochinon reducirt. Mit Salpetersäure bildet es ein Nitroproduct  $C_{10}H_5(NO_2)O_2$ , das bei 158° schmilzt. Durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt.

Ueber die Verbindungen der Naphthochinone mit Anilin und die Umwandlung des  $\beta$ -Naphthochinonanilids in die  $\alpha$ -Verbindung s. Ann. 211, 73).

Dioxynaphthochinon  $C_{10}H_4(O_2)(OH)_2$ , Naphthalizarin, welches dem Anthracen-alizarin entspricht, entsteht aus  $\alpha$ -Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Zink. Es sublimirt in rothen Nadeln mit grünem Metallglanz, löst sich in Alkohol mit rother, in Ammoniak mit hellblauer Farbe und giebt ähnlich dem Alizarin mit Baryt- und Kalkwasser violettblaue Niederschläge.

Durch Destillation der Alkalisalze der Naphthalinsulfosäuren mit Cyankalium entstehen die entsprechenden Cyanide oder Nitrile.

$\alpha$ -Cyannaphtalin  $C_{10}H_7.CN$  ist auch aus Naphtylformamid  $C_{10}H_7.NH.CHO$  (aus oxalsaurem Naphtylamin) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure erhalten worden (vgl. S. 628). Es ist in Alkohol leicht löslich, bildet flache Nadeln, schmilzt bei 37,5° und destillirt unzersetzt bei 298°. Das  $\beta$ -Cyannaphtalin, aus  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, krystallisirt in gelben Prismen, schmilzt bei 61° und destillirt bei 304°.

In gleicher Weise sind aus den zwei Naphthalin-disulfosäuren zwei Naphthalindicyanide  $C_{10}H_6(CN)_2$  erhalten worden. Beide sublimiren in glänzenden Nadeln; die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei 268° und ist in den gew. Lösungsmitteln fast unlöslich, das  $\beta$ -Dicyanid löst sich in heissem Alkohol und schmilzt bei 297°.

Durch Verseifen der Cyannaphtaline mit alkoholischem Kali entstehen Naphthalincarbonensäuren.

$\alpha$ -Naphthoësäure  $C_{10}H_7.CO_2H$ , aus  $\alpha$ -Cyannaphtalin, entsteht auch durch Schmelzen von  $\alpha$ -naphtalinsulfosaurem Kalium mit

ameisensaurem Natrium, und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Bromnaphthalin mit Chlorkohlensäureester. Sie bildet feine, bei  $160^{\circ}$  schmelzende Nadeln, ist in heissem Wasser nur schwer löslich, leicht in heissem Alkohol. Mit Baryt destillirt zerfällt sie in Naphtalin und  $\text{CO}_2$ .

Ihr Aethylester ist eine bei  $309^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Das Chlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{COCl}$  siedet bei  $297^{\circ}$ .

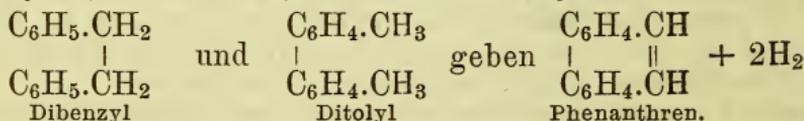
$\beta$ - oder Isonaphtoësäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\beta$ -Cyannaphthalin, krystallisirt aus heissem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei  $182^{\circ}$ .

Oxynaphtoësäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , Naphtolcarbonsäuren, entstehen aus den zwei Naphtolen durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  und Natrium, ferner aus Sulfonaphtoësäuren durch Schmelzen mit Alkalien; es sind so 6 Isomere erhalten worden.

Naphtalindicarbonsäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Von den 10 möglichen Isomeren sind 6 bekannt. Die durch Oxydation von Acenaphten und Acenaphtylen (S. 763) mittelst Chromsäuremischung entstehende sog. Naphtalsäure zerfällt bei  $140$ — $150^{\circ}$  (ähnlich der Phtalsäure) ohne zu schmelzen in Wasser und ihr Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2\text{O}$ , das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei  $266^{\circ}$  schmilzt. Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Säure in  $\text{CO}_2$  und Naphtalin.

### Phenanthren $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ .

Das Phenanthren (v. S. 758) findet sich im Steinkohlentheer und in dem sog. Stubb, einer bei der Destillation von Quecksilbererzen in Idria gewonnenen Masse (neben Fluoranthen). Es entsteht synthetisch (neben Diphenyl, Anthracen und andern Kohlenwasserstoffen) aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre leitet, — so aus Toluol, Stilben, Diphenyl und Aethylen, aus Dibenzyl und Orthoditolyl:



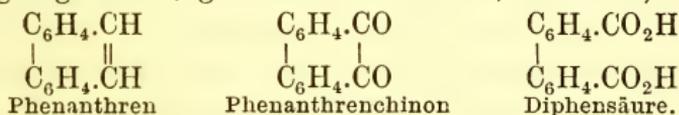
Ferner durch Einwirkung von Natrium auf Orthobrombenzylbromid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$  (neben Anthracen, s. S. 743).

Man gewinnt das Phenanthren aus dem Rohanthracen, indem man zunächst die bei  $320$ — $350^{\circ}$  siedende Fraction abscheidet,

weiter durch Destillation einengt und aus Alkohol krystallisirt, wobei sich zunächst das Anthracen abscheidet. In ganz reinem Zustande erhält man das Phenanthren aus seiner Pikrinsäureverbindung, oder durch Oxydation mit Chromsäuremischung, wobei das Anthracen zuerst angegriffen wird (s. Ann. 196, 34).

Das Phenanthren krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei  $99^{\circ}$ , siedet bei  $340^{\circ}$  und sublimirt leicht: Es löst sich leicht bei  $13-14^{\circ}$  in 50 Th., beim Kochen in 10 Th. Alkohol (von 95 %), sehr leicht in Aether und Benzol. Die Lösungen fluoresciren bläulich. Die Pikrinsäureverbindung  $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$  scheidet sich beim Mengen der alkoh. Lösungen in gelben Nadeln aus und schmilzt bei  $144^{\circ}$ . Beim Kochen mit Chromsäuremischung wird Phenanthren zu Phenanthrenchinon, sodann zu Diphensäure oxydirt.

Das Phenanthren muss seiner Bildung nach aus Dibenzyl und aus Orthobrombenzylbromid (s. oben) als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der zwei Benzolringe durch die Gruppe  $C_2H_2$  verbunden sind; letztere bildet daher mit 4 C-Atomen der zwei Benzolringe einen dritten normalen Benzolring. Das durch Oxydation des Phenanthrens entstehende sog. Phenanthrenchinon ist als ein Orthodiketon aufzufassen, da es durch weitere Oxydation Diphensäure (S. 703) bildet, in welcher die beiden Carboxyle in zwei Orthostellungen des Diphenyls eingefügt sind (vgl. S. 704 u. Ann. 196, 24 u. 203, 114):



Durch Erhitzen von Phenanthren mit HJ-Säure und Phosphor entstehen Wasserstoff-additionsproducte, von denen das Tetrahydrür  $C_{14}H_{14}$  eine bei  $310^{\circ}$  siedende Flüssigkeit bildet, die in der Kälte erstarrt. Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte, von denen das Octochlorderivat bei  $270-280^{\circ}$  schmilzt und durch weitere Chlorirung (vgl. S. 517) in Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$  und  $CCl_4$  gespalten wird. Mit Brom verbindet sich Phenanthren in  $CS_2$ -Lösung zu dem Dibromide  $C_{14}H_{10}.Br_2$ , das bei  $98^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt und leicht in HBr und Bromphenanthren  $C_{14}H_9Br$  gespalten wird. Letzteres schmilzt bei  $63^{\circ}$  und wird durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt.

Durch Einwirkung von gew. Salpetersäure auf Phenanthren entstehen 3 Nitrophenanthrene  $C_{14}H_9(NO_2)$ , welche durch Reduction 3 Amidophenanthrene  $C_{14}H_9(NH_2)$  bilden.

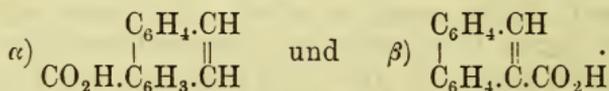
Beim Erwärmen von Phenanthren mit Schwefelsäure entstehen zwei Phenanthrensulfo Säuren  $C_{14}H_9.SO_3H$ , aus denen durch Destillation mit Blutlaugensalz zwei Cyanide  $C_{14}H_9.CN$  erhalten worden sind, die die entsprechenden Carbonsäuren bilden.

Das sog. Phenanthrenchinon  $C_{14}H_8O_2$ , ein Diketon (S. 771), entsteht durch Einwirkung von  $CrO_3$  auf Phenanthren in Eisessig-lösung, leichter durch Erwärmen mit Chromsäuremischung (Ann. 196, 38). Es krystallisirt aus Alkohol in langen orangegelben Nadeln, schmilzt bei  $198^\circ$  und destillirt unzersetzt. In heissem Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig löslich, leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung in Eisessig, Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung.

Aehnlich dem sog.  $\beta$ -Naphtochinon (S. 768) ist das Phenanthrenchinon geruchlos, mit Wasserdampf nicht flüchtig und wird durch schweflige Säure leicht reducirt. Als Keton verbindet es sich mit primärem Natriumsulfit zu einer in Blättchen krystallisirenden Verbindung  $C_{14}H_8O_2.SO_3HNa + 2H_2O$ , aus der es durch Alkalien oder Säuren wieder abgeschieden wird. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung oder beim Kochen mit alkoh. Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphenensäure oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk entstehen Diphenylenketon (S. 704), Fluoren und Diphenyl. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge entstehen Diphenylenglycolsäure (S. 705), Fluorenalkohol und Diphenylenketon. Mit Zinkstaub geglüht bildet es Phenanthren.

Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit conc. schwefliger Säure wird es zu Dioxyphenanthren  $C_{14}H_8(OH)_2$  (Phenanthrenhydrochinon) reducirt, das aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, sich an der Luft bräunt und wieder zu Phenanthrenchinon oxydirt. Seine Diacetylverbindung krystallisirt aus Benzol in Tafeln und schmilzt bei  $202^\circ$ .

Durch Verseifen der zwei Phenanthrencyanide entstehen zwei Phenanthrencarbonsäuren  $C_{15}H_{20}O_2$ :



Die  $\alpha$ -Säure schmilzt bei  $266^\circ$  und wird durch Chromsäure zu

Phenanthrenchinoncarbonsäure  $C_{14}H_7(O_2).CO_2H$  oxydirt; die  $\beta$ -Säure schmilzt bei  $251^\circ$  und giebt Phenanthrenchinon.

Ausser den schon beschriebenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers: Naphtalin  $C_{10}H_8$  (bei  $218^\circ$ ), Methylnaphtalin  $C_{11}H_{10}$  (bei  $218^\circ$ ), Acenaphten  $C_{12}H_{10}$  ( $278^\circ$ ), Fluoren  $C_{13}H_{10}$  ( $305^\circ$ ), Phenanthren  $C_{14}H_{10}$  ( $340^\circ$ ) und Anthracen  $C_{14}H_{10}$  ( $360^\circ$ ) — sind aus dem über  $360^\circ$  siedenden sog. Rohphenanthren noch Fluoranthen  $C_{15}H_{10}$ , Pyren  $C_{16}H_{10}$  und Chrysen  $C_{18}H_{12}$  abgeschieden worden.

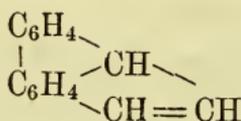
In den zuerst übergehenden Antheilen finden sich hauptsächlich Fluoranthen und Pyren. Man trennt dieselben zunächst durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum; Fluoranthen siedet unter 60 mm Druck bei  $250^\circ$ , Pyren bei  $260^\circ$ . Die vollständige Trennung wird dann durch fractionirte Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen aus Alkohol erreicht (Ann. 200, 1). Die höchst siedenden Antheile bestehen wesentlich aus Pyren und Chrysen, welche durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff (das Pyren auflöst) und durch Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen getrennt werden (Ann. 158, 285 u. 299).

Pyren und Fluoranthen (Idryl) finden sich ferner in dem durch Destillation des Stubbs (S. 773) gewonnenen Stubbfett.

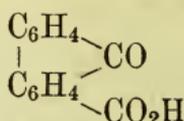
**Fluoranthen**  $C_{15}H_{10}$ , **Idryl**, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Tafeln, die bei  $109$ — $110^\circ$  schmelzen, und ist in heissem Alkohol, Aether und  $CS_2$  leicht löslich. In warmer Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Seine Pikrinsäure-Verbindung  $C_{15}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$  bildet röthlichgelbe Nadeln, ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei  $182^\circ$ . In rauchender Salpetersäure löst es sich zu der Trinitroverbindung  $C_{15}H_7(NO_2)_3$ , die erst über  $300^\circ$  schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird es zu **Fluoranthenchinon**  $C_{15}H_8O_2$  oxydirt, das aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln krystallisirt, bei  $188^\circ$  schmilzt und ähnlich dem Phenanthren sich in primären Alkalisulfiten löst. Durch weitere Oxydation bildet das Chinon (unter Abspaltung von  $CO_2$ ) **Diphenylenketoncarbonsäure**  $C_{14}H_8O_3$ , die in orange-rothen Nadeln krystallisirt und bei  $191^\circ$  schmilzt. Durch Schmelzen mit KOH bildet sie Isodiphensäure (S. 704), beim Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in  $CO_2$  und Diphenylenketon.

Die Constitution des Fluoranthens und der Diphenylen-

ketoncarbonsäure entspricht wahrscheinlich den Formeln (s. Ann. 200, 20):



Fluoranthren



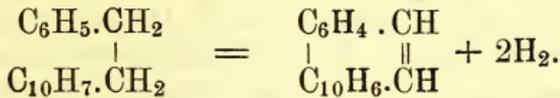
Diphenylenketoncarbons.

**Pyren**  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  ist in heissem Alkohol schwer löslich (in 33 Th.), leicht in Aether, Benzol und  $\text{CS}_2$ , krystallisirt in farblosen Blättchen oder Tafeln und schmilzt bei  $148^\circ$ . Die Pikrinsäure-Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und schmilzt bei  $222^\circ$ . Durch Chromsäuremischung wird es zu Pyrenchinon  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2$  oxydirt, ein ziegelrothes Pulver, das in rothen Nadeln sublimirt. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe.

**Chrysen**  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$  ist gewöhnlich gelb gefärbt (daher der Name), kann aber durch Einwirkung verschiedener Reagentien ganz farblos erhalten werden. Es ist in Alkohol, Aether,  $\text{CS}_2$  sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Benzol und Eisessig, schmilzt bei  $250^\circ$  und siedet bei  $436^\circ$ . Es krystallisirt und sublimirt in silberweissen Blättchen, die intensiv violett fluoresciren. Die Pikrinsäureverbindung krystallisirt aus heissem Benzol in rothen Nadeln und wird durch Alkohol zerlegt. Beim Erwärmen mit  $\text{CrO}_3$  und Eisessig wird es zu sog. **Chrysochinon**  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , (einem Diketon) oxydirt, das in rothen Nadeln krystallisirt, bei  $235^\circ$  schmilzt und sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst; durch Wasser wird aus der Lösung wieder Chrysochinon gefällt. Als Keton verbindet es sich mit primärem Natriumsulfit. Durch schweflige Säure wird es zu dem Hydrochinon  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}(\text{OH})_2$  reducirt. Beim Destilliren mit Natronkalk bildet Chrysochinon den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$  (Phenyl-naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{C}_6\text{H}_5$ ) — ähnlich wie aus Phenanthrenchinon Diphenyl entsteht (S. 741).

Synthetisch entsteht das Chrysen aus Benzylnaphtylketon  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_{10}\text{H}_7$  (aus Phenylessigsäurechlorid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{COCl}$  und Naphtalin mit  $\text{AlCl}_3$ ), wenn man letzteres durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor in den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$  überführt und denselben durch

eine rothglühende Röhre destillirt (Ber. 12, 1079), — ähnlich wie aus Dibenzyl Phenanthren gebildet wird:



Das Phenanthren besteht daher wahrscheinlich aus 4 un-symmetrisch condensirten Benzolkernen.

Im Theer von harzreichen Nadelhölzern und in einigen Erdharzen findet sich ein Reten genannter Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ , der in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich ist, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei  $98^\circ$  schmilzt, gegen  $390^\circ$  siedet und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Seine Pikrinsäureverbindung krystallisirt in orangegelben Nadeln und schmilzt bei  $123^\circ$ . Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet Reten Phtalsäure, Essigsäure und sog. Dioxyresisten  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  — ein rothes Pulver, das in orangegelben Nadeln krystallisirt, bei  $194^\circ$  schmilzt und leicht sublimirt. In Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe. Mit Zinkstaub destillirt bildet das Dioxyresisten den Kohlenwasserstoff Resisten  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , der bei  $57^\circ$  schmilzt.

Aehnliche in Braunkohlenlagern und Nadelhölzern vorkommende Kohlenwasserstoffe sind Schererit und Fichtelit. Das in Quecksilbererz von Idria vorkommende Idrialin besitzt die Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{O}$ .

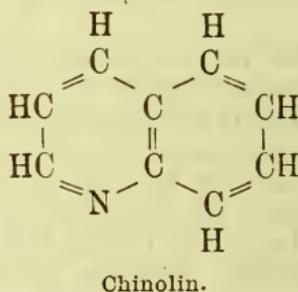
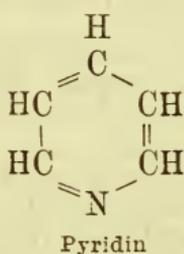
Durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen ist ein Picen genannter Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  erhalten worden. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am besten in rohem Cumol, krystallisirt in blau fluorescirenden Blättern, schmilzt bei  $338^\circ$  und siedet bei  $519^\circ$ . In Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe; durch Chromsäure wird er zu einem orangerothern Chinon oxydirt.

### Gruppe des Pyridins und Chinolins.

Das Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  und das Chinolin  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  sind zwei basische Körper, welche gegenwärtig ein besonderes Interesse beanspruchen, da sie in neuester Zeit als die Stammsubstanzen vieler Alkaloide erkannt worden sind. Sie sind in ihrem Gesamtverhalten den Benzolverbindungen sehr ähnlich, und vermögen namentlich ganz analoge Derivate zu bilden. Indem in ihnen der Wasserstoff durch Alkyle (namentlich Methylgruppen) ersetzt wird, deriviren von

ihnen eine Reihe von homologen Verbindungen — die Pyridin- und Chinolinbasen, wie  $C_5H_4(CH_3)N$  und  $C_5H_3(CH_3)_2N$ , aus welchen durch Oxydation der Methylgruppen Säuren (Mono-, Di- und Tricarbonensäuren) entstehen. Aus letzteren werden durch Abspaltung der Carboxyle wieder die beständigen Stammkerne, Pyridin und Chinolin, regeneriert. Dieses, den Benzolkörpern analoge Verhalten findet in der Constitution des Pyridins und Chinolins Erklärung. Beide enthalten eine aus 5 C-Atomen und einem N-Atom bestehende geschlossene Kette, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnet, — ähnlich wie den Pyrrol- und Indolkörpern eine aus 4 C-Atomen und einem N-Atom bestehende Gruppe zu Grunde liegt (v. S. 491 und 691).

Das Pyridin  $C_5H_5N$  kann als ein Benzol aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist, während das Chinolin  $C_9H_7N$  in gleicher Weise vom Naphtalin  $C_{10}H_8$  derivirt:



Die Constitution des Chinolins ist durch zahlreiche synthetische Bildungsweisen desselben sicher festgestellt (s. S. 784); diejenige des Pyridins wird aus seiner Bildung aus dem Chinolin erschlossen. Letzteres giebt durch Oxydation, indem der Benzolkern zerstört wird (ähnlich wie beim Naphtalin, s. S. 761) eine Pyridindicarbonsäure  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ , aus welcher durch Abspaltung von  $2CO_2$  Pyridin gebildet wird. Die bis jetzt bekannten synthetischen Bildungsweisen der Pyridine lassen die Constitution des Pyridinkerns nicht deutlich hervortreten, stehen aber mit der aus dem Chinolin abgeleiteten Constitution durchaus in Uebereinstimmung.

Da in den Pyridin- und Chinolinbasen das Stickstoffatom mit 3 Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, so sind die-

selben tertiäre Amine, die sich direct mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden vereinigen. Ferner folgt aus den angenommenen Structurformeln, dass die Pyridin- und Chinolinderivate befähigt sind, ähnlich dem Benzol, Wasserstoffadditionsproducte zu bilden; so entsteht aus Pyridin ein Hexahydrür  $C_5H_5N \cdot H_6$ , das mit dem Alkaloide Piperidin  $C_5H_{11}N = C_5H_{10}:NH$  identisch ist und durch Oxydation wieder in Pyridin übergeführt wird. In gleicher Weise leiten sich aus den Structurformeln die möglichen Isomeren der Derivate ab, die durch die vorliegenden Thatsachen völlig bestätigt werden (s. S. 778).

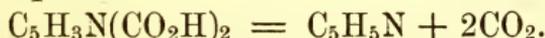
### 1. Pyridingruppe $C_nH_{2n-5}N$ .

#### Pyridin $C_5H_5N$ .

Picoline	$C_6H_7N = C_5H_4(CH_3)N$	Methylpyridine
Lutidine	$C_7H_9N = C_5H_3(CH_3)_2N$	Dimethylpyridine
Collidine	$C_8H_{11}N = C_5H_2(CH_3)_3N$	Trimethylpyridine.

Ferner sind aus dem Steinkohlentheer die noch nicht näher untersuchten homologen Basen: Parvolin  $C_9H_{13}N$  (bei  $188^\circ$  siedend), Corindin  $C_{10}H_{15}N$  (bei  $211^\circ$ ) und Rubidin  $C_{11}H_{17}N$  (bei  $230^\circ$ ) abgeschieden worden.

Die Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich zugleich mit den Chinolinbasen im Steinkohlentheer (neben den isomeren Anilinen) und namentlich im Knochenöl (s. S. 492). Sie entstehen ferner, neben den Chinolinbasen, aus den Chinaalkaloiden (namentlich Cinchonin) durch Destillation mit Alkalien, oder wenn man die Chinolinbasen und Alkaloide zu Pyridincarbonsäuren oxydirt, und aus letzteren die Carboxyle abspaltet:



Zur Gewinnung der Pyridinbasen aus dem Knochenöl, schüttelt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. mit 20 Th. Wasser) aus, concentrirt die Lösung (wobei mitgelöstes Pyrrol sich verflüchtigt oder verharzt), scheidet durch conc. Natronlauge die Pyridinbasen ab, entwässert sie mit festem Aetznatron und unterwirft sie der fractionirten Destillation (Ber. 12, 1989).

Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten, von eigenthümlich stechendem Geruch, die sich in Wasser sehr leicht



116,7° siedet. Sein HCl-Salz  $C_5H_5N.HCl$  ist zerfliesslich und bildet mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz  $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$ . Durch Natriumamalgam wird es in das Hexahydrür Piperidin  $C_5H_{11}N$  (S. 556) verwandelt, aus welchem umgekehrt durch Oxydation Pyridin gebildet wird. Durch Einwirkung von metallischem Natrium wird es, namentlich beim Erwärmen in die polymere Base Dipyridin  $C_{10}H_{10}N_2$  übergeführt, welche in Wasser unlöslich ist, in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 108° schmilzt und unzersetzt sublimirt. Isomer mit Dipyridin ist das Isodipyridin  $C_{10}H_{10}N_2$ , welches aus Nicotin (S. 791) entsteht und eine bei 244° siedende Flüssigkeit darstellt.

Beim Erhitzen von Pyridin mit conc. Schwefelsäure auf 330° oder mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Pyridinsulfosäure  $C_5H_4N.SO_3H$ , deren Baryumsalz  $(C_5H_4N.SO_3)_2Ba + 4H_2O$  in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Destillation des Natriumsalzes mit Cyankalium entsteht Cyanpyridin  $C_5H_4N.CN$ , das in weissen Nadeln krystallisirt, bei 48—49° schmilzt und durch Verseifen Nicotinsäure bildet.

**Methylpyridine**  $C_5H_4(CH_3)N$ , **Picoline**. In dem bei 130—140° siedenden Antheil des Knochenöls finden sich zwei Methylpyridine ( $\alpha$  und  $\beta$ ), die zunächst durch fractionirte Destillation und dann durch Krystallisation ihrer  $PtCl_4$ -Doppelsalze getrennt werden (Ber. 12, 2008). Das  $\alpha$ -Picolin siedet bei 134° und giebt durch Oxydation mit  $MnO_4K$  Picolinsäure. Das  $\beta$ -Picolin, bei 140° siedend, ist schwach linksdrehend (?), in Wasser weniger löslich als  $\alpha$ -Picolin und bildet durch Oxydation Nicotinsäure. Das  $\beta$ -Picolin (bei 144° siedend) ist auch synthetisch durch Erhitzen von Glycerin mit Acetamid und  $P_2O_5$  dargestellt worden (Ber. 15, 528). Ferner ist ein Picolin aus Acroleinammoniak  $C_6H_9NO$  (S. 193) und durch Erhitzen von Tribromallyl  $C_3H_5Br_3$  mit alkoh. Ammoniak auf 250° erhalten worden:



Seinem Platindoppelsalz nach, welches von dem der beiden andern verschieden ist, stellt es das dritte  $\gamma$ -Picolin dar. Durch Einwirkung von Natrium auf rohes Picolin ist ein Dipicolin  $C_{12}H_{24}N_2$  erhalten worden, — ein in Wasser unlösliches Oel, das gegen 260° siedet.

**Dimethylpyridine**  $C_5H_3(CH_3)_2N$ , **Lutidine**. Ein aus dem Knochenöl abgeschiedenes Lutidin siedet bei  $165,5^\circ$  und hat das sp. Gew. 0,937 bei  $0^\circ$ . Durch Oxydation des bei  $150\text{--}170^\circ$  siedenden Knochenöls sind zwei Pyridindicarbonsäuren  $C_5H_3N(CO_2H)_2$  (Isocinchomeronsäure und Lutidinsäure) erhalten worden, woraus auf die Anwesenheit von zwei Dimethylpyridinen zu schliessen ist (Ber 13, 2422).

Ein durch Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat erhaltenes Lutidin  $C_7H_9N$ , vom sp. Gew. 0,959 bei  $0^\circ$ , siedet bei  $165^\circ$  und giebt durch Oxydation Nicotinsäure  $C_5H_4N.CO_2H$  — stellt daher wahrscheinlich ein Aethylpyridin  $C_5H_4N.C_2H_5$  dar.

**Collidine**  $C_8H_{11}N$ . Verschiedene Basen dieser Formel sind aus Knochenöl (bei  $179^\circ$  siedend) und aus Chinolin (bei  $180^\circ$  u.  $195^\circ$  siedend) gewonnen worden. Synthetisch ist ein Collidin, Aldehydin genannt, durch Erhitzen von Aethylidenchlorid und -bromid mit alkoh. Ammoniak, ferner aus Aldehydammoniak (aus dem zunächst entstehenden Oxytetraldin  $C_8H_{13}NO$ , S. 194) erhalten worden. Es siedet gegen  $176^\circ$  und stellt ein Trimethylpyridin  $C_5H_2(CH_3)_3N$  dar, da durch Oxydation desselben Methylpyridindicarbonsäure  $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$  (S. 783) gebildet wird.

Ein aus Nicotin erhaltenes Collidin, das bei  $170^\circ$  siedet, giebt durch Oxydation Nicotinsäure  $C_5H_4N.CO_2H$  und scheint daher ein Propylpyridin  $C_5H_4N.C_3H_7$  darzustellen (Ber. 14, 1415).

### Carboxylverbindungen der Pyridine.

Die Carboxylsäuren der Pyridine entstehen aus den alkylirten Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und werden auch durch Oxydation der Chinoline und von Alkaloiden (mit Salpetersäure, Chromsäurelösung oder  $MnO_4K$ ) erhalten. Die Mono- und Dicarbonsäuren können auch aus den Tricarbonsäuren durch Abspaltung einzelner Carboxyle gebildet werden; durch völlige Abspaltung der Carboxyle (beim Erhitzen mit Kalk) entsteht aus allen Pyridin, resp. alkylirte Pyridine (v. S. 633). Da sie Verbindungen von Carboxyl mit dem basischen Pyridinradical darstellen, so können diese Säuren den Amidosäuren verglichen werden, und vermögen gleich letzteren auch mit Säuren Salze zu bilden.

Pyridinmonocarbonsäuren  $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N.CO_2H$ .

Alle drei möglichen Isomeren sind bekannt (vgl. S. 778).

Die  $\alpha$ -Säure, **Picolinsäure** genannt (wahrscheinlich die Paraverbindung), entsteht durch Oxydation von  $\alpha$ -Picolin mit Chamaeleonlösung. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, krystallisirt in feinen weissen Nadeln, schmilzt bei  $135-136^\circ$  und sublimirt. Durch Eisenvitriol werden ihre Lösungen schwach gelb gefärbt. Ihr Kupfersalz ist schwer löslich und krystallisirt in metallglänzenden Nadeln. Das HCl-Salz bildet grosse Krystalle. Beim Destilliren mit Kalk oder Erhitzen mit alkoh. Kali auf  $240^\circ$  zerfällt sie in  $CO_2$  und Pyridin. Durch Natriumamalgam wird sie in eine stickstofffreie Säure  $C_6H_8O_3$  (vielleicht Oxysorbinsäure) verwandelt:  $C_6H_5NO_2 + 2H_2 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$ . die gegen  $85^\circ$  schmilzt (Ber. 12, 1994).

Die  $\beta$ -Säure ist zuerst durch Oxydation von Nicotin erhalten worden, daher **Nicotinsäure** genannt. Sie entsteht ferner durch Oxydation von  $\beta$ -Methylpyridin, durch Verseifen von Cyanpyridin, und aus 3 isomeren Pyridindicarbonsäuren: der Cinchomeronsäure, Isocinchomeronsäure und Chinolinsäure, durch Abspaltung einer Carboxylgruppe. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Wasser, krystallisirt in Nadeln oder Wäzchen und schmilzt bei  $228-229^\circ$ . Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr ebenfalls eine N-freie Säure.

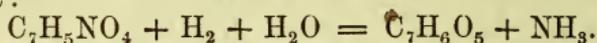
$\gamma$ -Pyridincarbonsäure (Isonicotinsäure) entsteht aus den Dicarbonsäuren: Cinchomeronsäure, Lutidinsäure und Pyridindicarbonsäure durch Abspaltung einer Carboxylgruppe (vgl. Ber. 14, 646). Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, noch schwerer in Aether und Benzol, und wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Sie schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei  $309^\circ$ , sublimirt bei gew. Druck ohne zu schmelzen in kleinen Tafeln. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch Kupferacetat gefällt.

Pyridindicarbonsäuren  $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(CO_2H)_2$ . Von den 6 möglichen Isomeren sind 5 bekannt (vgl. Ber. 14, 647).

1) Die **Chinolinsäure** (1, 2) entsteht durch Oxydation von Chinolin oder Leucolin (aus Cinchonin und aus Steinkohlentheer) mit  $MnO_4K$ . Sie ist in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, sehr schwer in Aether und Benzol, krystallisirt in kurzen glänzenden Prismen. Beim Erhitzen sublimirt sie, schmilzt bei  $222-225^\circ$  und zersetzt sich (bei längerem Erhitzen schon bei  $150-160^\circ$ ) in  $CO_2$  und Nicotinsäure. Ihre Lösungen werden durch Eisenvitriol röthlich gelb gefärbt (Ber. 13, 65 u. 14, 1003).

2) **Cinchomeronsäure** (1, 4), welche durch Abspaltung der Carboxylgruppe (beim Schmelzen bei  $250^\circ$ ) Nicotinsäure und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure bildet (Ann. 207, 219), entsteht durch energische Oxydation von Chinin, Cinchonin und Cinchonidin mit Salpetersäure

oder  $MnO_4K$ , ferner beim Erhitzen der Pyridinricarbonsäure (Tricarbopyridinsäure) bei  $180-190^\circ$  (Ann. 204, 106) und aus Apophyllensäure (S. 797) beim Erhitzen mit Salzsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen, ist in Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in Aether und Benzol, und wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Sie schmilzt im Capillarrohr unter  $CO_2$ -Entwicklung bei  $250^\circ$  (s. oben). Durch Natriumamalgam wird sie in die stickstofffreie Cinchonsäure  $C_7H_6O_5$  übergeführt:



Letztere zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Pyrocinchonsäure  $C_6H_6O_3$ , welche aus Wasser in perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirt, bei  $94-97^\circ$  schmilzt und bei  $212-215^\circ$  siedet.

3) Isocinchomeronsäure entsteht neben Lutidinsäure durch Oxydation des bei  $150-170^\circ$  siedenden Antheiles des Knochenöls (S. 780) mit Kaliumpermanganat, ferner aus sog. reinem Lutidin. Sie ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, leicht in angesäuertem heissem Wasser, krystallisirt mit 1 und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in kleinen Blättchen, sublimirt theilweise unzersetzt, schmilzt bei  $236^\circ$  und zerfällt dann in  $CO_2$  und Nicotinsäure. Ihr Bleisalz ist schwer löslich. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze werden durch Eisensulfat röthlich gelb gefärbt.

4) Lutidinsäure, neben Isocinchomeronsäure entstehend (s. oben), ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Aether und Benzol, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in mikroskopischen Nadeln und wird durch Eisensulfat blutroth gefärbt. Sie schmilzt bei  $219^\circ$  und zersetzt sich weiter in  $CO_2$  und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure.

5) Pyridindicarbonsäure entsteht durch Oxydation von Picolin-carbonsäure  $C_5H_3(CH_3)N.CO_2H$  mit Kaliumpermanganat. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und krystallisirt in Warzen. Sie schmilzt bei  $234^\circ$  unter  $CO_2$ -Entwicklung und zersetzt sich schon von  $200^\circ$  an in  $CO_2$  und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure. Eisensulfat färbt die wässrige Lösung gelbroth, die feste Säure intensiv braunroth (Ber. 14, 69).

Pyridinricarbonsäuren  $C_8H_5NO_6 = C_5H_2N(CO_2H)_3$ .

1) Tricarbopyridinsäure (Oxycinchomeronsäure) entsteht durch energische Oxydation von Chinin, Cinchonin und Chinidin, von Methylchinolin (Lepidin), Methylchinolinsäure (S. 783) und Cinchoninsäure (S. 787) mit viel Kaliumpermanganat (Ann. 201, 312). Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol und wird durch Eisenvitriol roth gefärbt. Sie krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in Tafeln, wird bei  $115-120^\circ$  wasserfrei, bräunt sich und schmilzt bei  $249-250^\circ$  unter  $CO_2$ -Entwicklung; schon über  $120^\circ$  verliert sie allmählich  $CO_2$  und bildet Cinchomeronsäure.

2) Entsteht durch Oxydation von Picolindicarbonsäure (Uvitoninsäure)  $C_5H_2(CH_3)N.(CO_2H)_2$  mit Kaliumpermanganat. Sie ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in langen Nadeln und Tafeln, verliert das Wasser bei  $110^\circ$  und schmilzt bei  $244^\circ$ . Mit Eisenvitriol giebt sie eine violettrothe Färbung. Beim Erhitzen mit Kalk bildet sie Pyridin.

Isomer scheint ferner die Berberonsäure  $C_8H_5NO_6$  zu sein, die durch Oxydation von Berberin erhalten wird (Ber. 12, 415).

Picolinmonocarbonsäuren  $C_7H_7NO_2 = C_5H_3(CH_3)N.CO_2H$ ,  
Methylpyridinmonocarbonsäuren:

1) Entsteht aus Methylchinolinsäure (s. unten) bei längerem Erhitzen auf  $160-170^\circ$ , ist in heissem Wasser leicht löslich, etwas weniger in kaltem, ebenso in Alkohol, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $209-210^\circ$ . Durch Kochen mit Kaliumpermanganat wird sie zu Cinchomeronsäure oxydirt.

2) Entsteht aus Uvitoninsäure (s. unten) beim Erhitzen auf  $274^\circ$ . Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, fast unlöslich in Aether, krystallisirt in Prismen und wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt; schmilzt noch nicht bei  $287^\circ$ . Durch Oxydation bildet sie Pyridindicarbonsäure (5); beim Destilliren mit Kalk entsteht ein Picolin.

Picolindicarbonsäuren  $C_8H_7NO_4 = C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$ :

1) Entsteht durch Oxydation von Collidin (aus Aldehydammoniak) mit Chromsäure und Schwefelsäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, krystallisirt in feinen weissen Prismen, sublimirt leicht und wird durch Eisenvitriol röthlich gelb gefärbt.

2) Methylchinolinsäure entsteht bei der Oxydation von Methylchinolin (aus Cinchonin) (S. 788) als Zwischenproduct zur Tricarbo-pyridinsäure. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, sehr schwer in Alkohol, Aether und Benzol und wird durch Eisenvitriol gelb gefärbt. Sie krystallisirt in Tafeln und Prismen und schmilzt bei  $180-187^\circ$  unter Zersetzung in  $CO_2$  und Picolinmonocarbonsäure (1).

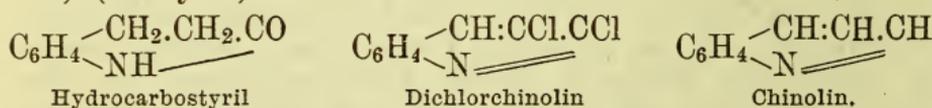
3) Uvitoninsäure entsteht durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf Brenztraubensäure  $CH_3.CO.CO_2H$ . Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird durch Eisenvitriol intensiv violett-roth gefärbt, krystallisirt in kleinen Blättchen, sublimirt theilweise ohne zu schmelzen und zerfällt bei  $274^\circ$  in  $CO_2$  und Picolincarbonsäure. Durch Oxydation bildet sie Pyridintricarbonsäure (2).

2. Chinolingruppe  $C_nH_{2n-11}N$ .Chinolin  $C_9H_7N$ .

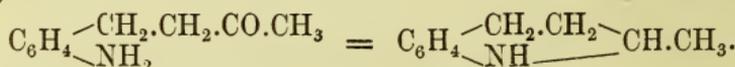
Lepidin  $C_{10}H_9N = C_9H_6(CH_3)N$  Methylchinolin  
 Cryptidin  $C_{11}H_{11}N = C_9H_6(CH_3)_2N$  Dimethylchinolin.

Die Chinolinbasen finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl, und werden namentlich leicht durch Destillation von Alkaloïden (Chinin, Cinchonin, Strychnin) mit Alkalihydrat erhalten. Gleich zusammengesetzte Basen: Leucolin,  $C_9H_7N$ , Iridolin  $C_{10}H_9N$  etc. finden sich im Steinkohlentheer und scheinen mit den Chinolinbasen identisch zu sein. Besonders bemerkenswerth sind die synthetischen Bildungsweisen, aus welchen ihre Constitution erschlossen wird (v. S. 776).

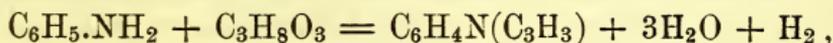
Das Chinolin entsteht aus Allylanilin  $C_6H_5.NH.C_3H_5$  beim Leiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd, — ähnlich wie aus Aethylanilin Indol (S. 691), oder aus Butylbenzol Naphthalin gebildet wird. In analoger Weise entsteht es durch Destillation von Acroleïnanilin  $C_6H_5.N:CH.CH:CH_2$  ähnlich wie Acroleïnammoniak Picolin bildet. Ferner wird es aus Hydrocarbostyryl, dem Anhydrid der Orthoamidophenylpropionsäure (S. 647) gebildet, durch Einwirkung von  $PCl_5$  und Erhitzen des zunächst entstehenden Dichlorides mit HJ-Säure auf  $240^\circ$  (ähnlich wie aus Isatin Indigo gebildet wird, S. 695) (Baeyer):



In gleicher Weise entsteht aus Aethylhydrocarbostyryl dem Anhydrid der Orthoamido-phenylaethylpropionsäure  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H \\ \diagdown NH_2 \end{array}$  (s. S. 684) Aethylchinolin, während die Phenylnormalvaleriansäure  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$  kein Hydrocarbostyryl zu bilden vermag (vgl. S. 691). Aehnlich entsteht durch Reduction des Orthonitroderivates des Phenylaethylmethylketons (S. 627) Tetrahydromethylchinolin (vgl. Methylketol, S. 692):



Von sehr allgemeiner Geltung ist die Bildungsweise des Chinolins beim Erhitzen von Glycerin mit Anilin und Schwefelsäure auf 190°:



wobei zunächst vielleicht Acroleinanilin entsteht, das durch die Schwefelsäure zu Chinolin oxydirt wird (Ber. 14, 912).

Die Reaction verläuft daher leichter und glatter bei Anwendung eines Gemenges von Anilin und Nitrobenzol (Ber. 14, 1002). In gleicher Weise entstehen mittelst Toluidin und Nitrotoluol (ortho und para) zwei Methylchinoline (Toluchinoline)  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_3\text{H}_3)$ ; mittelst Naphtylamin ein Naphtochinolin  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_3)$ . Aus Chlor-, Brom- und Nitroanilinen werden substituirte Chinoline gebildet (Ber. 15, 561).

Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem Geruch. Sie reagiren alkalisch und bilden mit Säuren krystallinische Salze. Gleich den Pyridinbasen werden sie durch Salpetersäure und Chromsäure nur schwierig angegriffen, durch Kaliumpermanganat aber, indem der Benzolkern zerstört wird, zu Pyridincarbonsäuren oxydirt. Als tertiäre Amine vereinigen sie sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden.

**Chinolin**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen verharzt und sich im Licht bräunt. Es siedet bei 237° (corr. bei 746 mm Druck) und hat das sp. Gew. 1,1081 bei 0°.

Man gewinnt das Chinolin aus Cinchonin durch Schmelzen mit wässerigem Kalihydrat (4 Th.) und Destillation; zur Entfernung von zugleich gebildetem Pyrrol wird es mit Säuren gekocht. Vortheilhafter ist seine synthetische Darstellung. Anilin (38 gr.), Nitrobenzol (24 gr.) und Glycerin (120 gr.) werden mit gew. Schwefelsäure (100 gr.) gemengt, vorsichtig mit Rückflusskühler erwärmt und dann gekocht. Das Product wird mit Wasser verdünnt, unverändertes Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand mit Alkali versetzt und das Chinolin im Dampfstrom überdestillirt. Zur völligen Reinigung wird es in das saure schwefelsaure Salz übergeführt (Skraup, Ber. 14, 1002).

Ueber die Reactionen des Chinolins und seine physiologische Wirkung s. Ber. 14, 1769.

Das Chinolin reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq.

der Säuren krystallinische Salze. Das  $\text{PtCl}_4$ -Salz ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ ) $_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird als hellgelber, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag gefällt, der in glänzenden Nadeln krystallisiert. Das saure schwefelsaure Salz  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$  wird aus der alkoh. Lösung von Chinolin durch conc. Schwefelsäure krystallinisch gefällt. Mit Alkyljodiden vereinigt sich Chinolin zu schön krystallisirenden Ammoniumjodiden. Die Amylverbindung  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{J}$  bildet beim Erwärmen mit Kalihydrat einen schön blauen Farbstoff, das Cyanin  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{J}$ , welcher in metallgrünen Tafeln krystallisiert und sich in Alkohol mit blauer Farbe löst. Einen ganz ähnlichen Farbstoff  $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{J}$  giebt auch das Methylchinolin  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ ; ein Gemenge beider fand früher als blauer Farbstoff Anwendung.

Durch Einwirkung von Bromdampf auf Chinolin entsteht Tribromchinolin  $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_3\text{N}$ , das bei  $175^\circ$  schmilzt. Durch Zusatz von Brom zu der wässerigen Lösung von HCl-Chinolin entstehen Mono- und Dibromchinolin. Durch Salpetersäure wird  $\alpha$ -Nitrochinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N}$  gebildet, das in langen Nadeln krystallisiert und bei  $88^\circ$  schmilzt. Ein Dinitrochinolin ist synthetisch aus Dinitroanilin erhalten worden (s. oben). Durch Reduction des  $\alpha$ -Nitrochinolins entsteht

$\alpha$ -Amidochinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{N}$ , das auch aus  $\alpha$ -Oxychinolin beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak erhalten wird (vgl. S. 531). Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, krystallisiert aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei  $66$ — $67^\circ$ . Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es einen blauen Farbstoff.

Beim Erwärmen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Chinolinsulfosäuren  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})\text{N}$  ( $\alpha$  und  $\beta$ , letztere namentlich bei  $130^\circ$ , Ber. 15, 684), welche beim Schmelzen mit Alkalien zwei Oxychinoline ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) bilden.

Dieselben Oxychinoline  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{N}$ , Chinophenole, entstehen auch aus den zwei Oxycinchoninsäuren  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 787). Das  $\alpha$ -Chinophenol riecht saffranartig, krystallisiert aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln und schmilzt bei  $75$ — $76^\circ$ . Synthetisch entsteht es aus Orthonitro- und Amidophenol mit Glycerin und enthält daher das Hydroxyl im Benzolkern. Das  $\beta$ -Chinophenol riecht phenolartig, krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei  $191^\circ$ .

Ein Methoxychinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{O} \cdot \text{CH}_3)\text{N}$  ist wahrscheinlich die Basis  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ , welche durch Erhitzen von Chinin mit Kalihydrat erhalten wird. Sie ist dem Chinolin sehr ähnlich und siedet bei  $280^\circ$ .

Durch Destillation der Natriumsalze der zwei Chinolinsulfo-

säuren mit Cyankalium entstehen zwei Cyanchinoline  $C_9H_6(CN)N$  ( $\alpha$  u.  $\beta$ ), von denen das erstere flüssig ist, das letztere aber in glänzenden Nadeln krystallisiert und bei  $87-88^\circ$  schmilzt. Durch Verseifen bilden sie die entsprechenden Chinolincarbonsäuren (mit der Carboxylgruppe im Benzolkern)

$\alpha$ -Chinolin(benz)carbonsäure  $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6(CO_2H)N$  entsteht auch synthetisch aus Orthoamidobenzoësäure mit Glycerin und schmilzt bei  $185-186^\circ$ .  $\beta$ -Chinolin(benz)carbonsäure entsteht auch aus Metaamidobenzoësäure und schmilzt erst über  $360^\circ$ .

Isomer mit diesen, die Carboxylgruppe im Benzolkern enthaltenden Säuren ist die sog. **Cinchoninsäure**  $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6N.CO_2H$ , mit dem Carboxyl im Pyridinkern, welche aus den Alkaloïden Cinchonin und Cinchonidin durch gemässigte Oxydation mit Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganat (Ann. 201, 294) gebildet wird. Sie krystallisiert aus gesättigten wässrigen Lösungen in feinen glänzenden Nadeln (mit 1 Mol.  $H_2O$ ), aus verdünnten Lösungen in dicken Prismen und Tafeln (mit  $2H_2O$ ), verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ , erweicht bei  $235^\circ$  und schmilzt bei  $254^\circ$ . Gleich den andern Chinolin- und Pyridincarbonsäuren bildet sie Salze mit Basen und Säuren (v. S. 780). Beim Destilliren mit Kalk zerfällt sie in  $CO_2$  und Chinolin. Durch Kaliumpermanganat wird sie durch Zerstörung des Benzolkerns zu Pyridinricarbonsäure (Oxycinchomeronsäure, S. 782) oxydirt; sie enthält daher das Carboxyl im Pyridinkern.

Durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit Schwefelsäure und  $P_2O_5$  entstehen zwei Sulfochinoninsäuren  $C_9H_5(SO_3H)N.CO_2H$ ,  $\alpha$  und  $\beta$ , welche beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Oxycinchoninsäuren  $C_9H_5(OH)N.CO_2H$ , Oxychinolincarbonsäuren, bilden (bei  $255^\circ$  und  $320^\circ$  schmelzend), welche beim Destilliren in  $CO_2$  und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxychinolin (Chinophenol, S. 786) zerfallen (Ber. 14, 2282).

Ein Oxymethylderivat der Cinchoninsäure ist die Chininsäure  $C_{11}H_9NO_3 = C_9H_5(O.CH_3)N.CO_2H$ , welche durch Oxydation von Chinin mit Chromsäuremischung erhalten wird (S. 799). Sie schmilzt bei  $280^\circ$  und bildet beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $230^\circ$ , durch Abspaltung der Methylgruppe, die Xanthochinsäure  $C_{10}H_7NO_3 = C_9H_5(OH)N.CO_2H$ , eine Oxycinchoninsäure, welche über  $300^\circ$  schmilzt, unter Zersetzung in  $CO_2$  und ein Oxychinolin.

Durch Einwirkung von Zinkstaub u. Ammoniak, von Zink u. Salzsäure, oder beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht aus Chinolin ein flüssiges Tetrahydrochinolin  $C_9H_{11}N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{---} CH_2.CH_2 \\ \text{---} NH.CH_2 \end{matrix}$ ,

neben einem festen Dihydrochinolin ( $C_9H_9N$ )<sub>2</sub>, das bei 161 ° schmilzt. Beide sind secundäre Amine und bilden mit salpetriger Säure Nitrosoamine.

Aehnliche Additionsproducte des Chinolins sind auch Carbostyryl  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$  (S. 683) und Hydrocarbostyryl (S. 647), von denen ersteres durch nascirenden Wasserstoff in letzteres übergeführt wird. Durch  $PCl_5$  entsteht aus Carbostyryl das Monochlorchinolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{N:CCl} \end{matrix}$ , welches bei 37 ° schmilzt und bei 266 ° siedet. Beim Erhitzen mit Wasser wird es wieder in Carbostyryl übergeführt; durch Einwirkung von Alkali-alkoholaten entstehen aus ihm alkylirte Carbostyryle, wie  $C_9H_7NO.C_2H_5$  (vgl. Ber. 15, 337).

Durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin oder durch Erhitzen des HCl-Salzes entsteht ein Dichinolin  $C_{18}H_{14}N_2$  (oder  $C_{18}H_{12}N_2$ ), das in hellgelben Nadeln krystallisirt und bei 114 ° schmilzt. Es löst sich in verdünnten Säuren mit intensiv rother Farbe zu Salzen, wie  $C_{18}H_{14}N_2.HCl$ . Durch Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid ist ein Dichinolin  $C_{18}H_{12}N_2$  erhalten worden, das in Blättchen krystallisirt und bei 191 ° schmilzt.

### Homologe Chinoline.

Methylchinolin  $C_9H_6(CH_3)N$ , Lepidin, ist im Knochenöl enthalten und entsteht neben Chinolin beim Schmelzen von Cinchonin mit Aetzkali. Es ist dem Chinolin sehr ähnlich, siedet bei 266—271 ° und giebt durch Oxydation mit Chamäleon Methylchinolinsäure (S. 783), — enthält daher das Methyl im Pyridinkern. Ein Tetrahydro-methylchinolin  $C_9H_{10}(CH_3)N$  entsteht synthetisch aus Phenylaethyl-methylketon (S. 784) und siedet bei 243—246 °.

Isomer mit Methylchinolin sind die Toluchinoline  $C_9H_6(CH_3)N$ , welche die Methylgruppe im Benzolkern enthalten, und synthetisch aus Ortho- und Paratoluidin mit Glycerin (S. 785) erhalten werden. Die Orthoverbindung riecht chinolinartig und siedet bei 248 °, die Paraverbindung bei 258 °.

Aethylchinolin  $C_9H_6(C_2H_5)N$ , aus Phenylaethylpropionsäure (S. 784) ist dem Chinolin sehr ähnlich (Ber. 13, 121).

Phenylchinolin  $C_9H_6(C_6H_5)N$  (Phenyl im Benzolkern) ist synthetisch aus Paraamidodiphenyl  $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$  (mit Nitrobenzol und Glycerin) erhalten worden, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 108 °.

In ganz analoger Weise wie vom Benzol  $C_6H_6$  das Pyridin  $C_5H_5N$ , vom Naphthalin  $C_{10}H_8$  das Chinolin  $C_9H_7N$  (v. S. 776) leiten sich auch von den höher condensirten Benzolen (S. 758) entsprechende Chinoline ab.

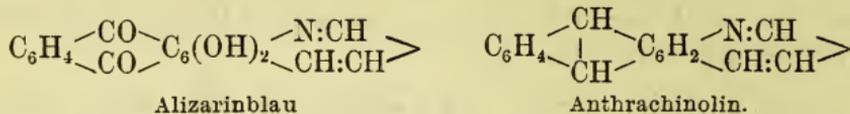
Acridin  $C_{12}H_9N$ , isomer mit Carbazol (S. 700) findet sich in geringer Menge im Rohanthracen (aus Steinkohlentheer) und kann leicht an der grünen Fluorescenz erkannt werden, mit welcher es sich in verdünnter Schwefelsäure löst. Fügt man zu der schwefelsauren Lösung Kaliumbichromat, so scheidet sich chromsaures Acridin als brauner Niederschlag ab, aus welchem durch Ammoniak das freie Acridin abgeschieden wird. In ganz reinem Zustande ist es farblos; grössere Krystalle sind gewöhnlich bräunlich gefärbt. In heissem Wasser ist es schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether,  $CS_2$ ; die verdünnten Lösungen reflectiren schön blau. Es krystallisirt in Prismen, aus Wasser in Blättchen, schmilzt bei  $107^\circ$ , sublimirt schon gegen  $100^\circ$  und destillirt über  $360^\circ$ . Es riecht chinolinartig und reizt in Dampf-Form und als Staub stark zum Niesen und Husten. Reagirt schwach alkalisch und bildet mit Säuren krystallinische Salze, deren Lösungen blau reflectiren.

Durch Chromsäurelösungen wird das Acridin kaum verändert, durch Kaliumpermanganat aber zu Acridinsäure  $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$  oxydirt, welche beim Erhitzen mit Kalk in  $2CO_2$  und Chinolin zerfällt. Die Acridinsäure ist daher eine Chinolindicarbonsäure  $C_9H_5N(CO_2H)_2$  und das Acridin ein Derivat des Chinolins nach der Formel  $C_9H_5N(C_3H_4)$ , in welcher die 3 C-Atome der Seitenkette wahrscheinlich mit 3 C-Atomen des Chinolins einen Benzolring bilden (vgl. Ber. 13, 102).

$\alpha$ -Naphtochinolin  $C_{13}H_9N$  ist synthetisch durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin, Nitronaphthalin und Glycerin mit Schwefelsäure erhalten worden (s. S. 785); es entspricht daher der Formel  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} >$  und kann als Phenanthren  $C_{14}H_{10}$  aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff vertreten ist. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, besitzt einen unangenehmen Geruch, krystallisirt in weissen Prismen, schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $351^\circ$ .

Anthracenchinolin  $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{N:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} >$  entsteht durch Erhitzen von Alizarinblau (S. 752) mit Zinkstaub und ist dem Acridin sehr ähnlich. Es krystallisirt und sublimirt in Blättchen, die meist bräunlich gefärbt sind und löst sich in Alkohol und Aether mit schön blauer Fluorescenz. Seine Salze sind goldgelb gefärbt und fluoresciren in Lösung intensiv grün. Durch Oxydation mit

Chromsäure entsteht aus ihm ein Chinon (Diketon)  $C_{17}H_9O_2N$ , dessen Dioxyverbindung das Alizarinblau darstellt (v. Ber. 12, 1417):



## Alkaloïde.

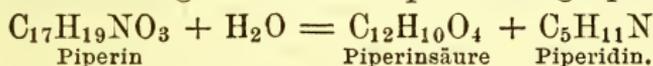
Als Alkaloïde bezeichnete man alle in den Pflanzen vorkommenden stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen von ausgesprochen basischem (alkaliähnlichem) Charakter. Viele derselben, (wie Betaïn, Neurin, Cholin, Asparagin, Theïn, Theobromin etc.) sind ihrer Constitution entsprechend schon im Vorhergehenden bei den Aminen, Diaminen, Amidosäuren, Carbamiden etc. abgehandelt worden; von den übrigen, hier zu besprechenden, sind die meisten näher erforschten in neuester Zeit als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen erkannt worden, welche aus ihnen leicht abgespalten werden können. Dieselben zeigen daher, ähnlich den Benzolderivaten, in ihrem Gesamtverhalten manches Uebereinstimmende; sie sind in den Pflanzen sehr verbreitet und bilden meist die wirksamen Bestandtheile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendrogen.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind meist flüssig und leicht flüchtig; die meisten enthalten jedoch Sauerstoff, sind krystallinisch und nicht flüchtig. Sie sind in Wasser meist schwer löslich, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Amylalkohol; sie schmecken meist bitter und bläuen rothes Lakmuspapier. Die meisten sind (gleich den Pyridin- und Chinolinbasen) tertiäre Amine, die sich mit Alkyljodiden direct zu Ammoniumjodiden vereinigen; einige unter ihnen (Wasserstoff- und Sauerstoffadditionsproducte der Pyridine, v. S. 777) sind secundäre Amine. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, ferner durch verschiedene Doppelsalze (wie  $HgJ_2.KJ$ ,  $CdJ_2.KJ$ ) gefällt; viele werden auch durch Jod als krystallinische Hyperjodide ausgeschieden (v. S. 115). Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Alkaloïde abgeschieden werden.

Zur Gewinnung der Alkaloïde extrahirt man gewöhnlich die Pflanzentheile mit verdünnter Salzsäure. Aus der Lösung können die flüchtigen durch Destillation mit Alkalien gewonnen werden. Zur Abscheidung der nicht flüchtigen fällt man die Lösung gewöhnlich mit neutralem oder basischem Bleiacetat, um die Gerbstoffe, Glycoside und Farbstoffe abzuschneiden, befreit das Filtrat von überflüssigem Blei mittelst Schwefelwasserstoff, scheidet dann die Basis durch Alkalien aus und extrahirt mittelst Aether, CS<sub>2</sub> oder Amylalkohol.

Manche in den Pflanzen vorkommenden Alkaloïde (Piperin, Atropin) stellen Verbindungen dar (mit Säuren etc.), aus denen die Stammalkaloïde abgeschieden werden können.

**Piperidin** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N, Hexahydropyridin, findet sich an Piperinsäure (S. 674) gebunden im Piperin, das beim Kochen mit alkoh. Kalilösung in seine Componenten gespalten wird:



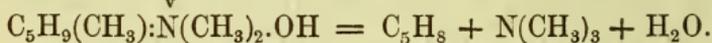
Das Piperidin ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 106° siedet; es reagirt stark alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallisirende Salze. Es stellt ein secundäres Amin dar C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>:NH, in welchem der Imidwasserstoff durch Alkohol- und Säureradicale ersetzt werden kann. Methylpiperidin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.CH<sub>3</sub> und Aethylpiperidin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sind farblose Flüssigkeiten; ersteres siedet bei 107°, letzteres bei 128°. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosopiperidin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.NO, aus welchem durch Zinn und Salzsäure wieder Piperidin abgespalten wird. Benzoylpiperidin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O, durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstehend, ist fest und krystallinisch.

Ein ähnliches Säurederivat des Piperidins mit Piperinsäure (s. oben) ist das Piperin C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>, das sich in verschiedenen Pfefferarten, namentlich im Papaver niger findet und durch Alkohol ausgezogen werden kann. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen, die bei 100° schmelzen; ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt neutral und verbindet sich nur schwierig mit Säuren; löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Beim Kochen mit alkoh. Kalilösung wird es in Pyridin und Piperinsäure gespalten (s. oben).

Durch Kaliumpermanganat wird das Piperidin gänzlich

zerstört; beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $300^{\circ}$  (oder beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser) wird es durch Abspaltung von 6 H-Atomen zu Pyridin  $C_5H_5N$  oxydirt. Umgekehrt wird das Pyridin durch Zinn und Salzsäure in Piperidin übergeführt. Es ist daher das Piperidin das Hexahydrür des Pyridins:  $C_5H_{11}N = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2 \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{matrix} NH$ .

Erhitzt man das Dimethylpiperidinjodid  $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$  (aus Methylpiperidin mit  $CH_3J$ ) mit Natriumhydrat, oder das aus demselben dargestellte Ammoniumhydrat  $C_5H_{10}N(CH_3)_2.OH$  für sich, so entsteht das Dimethylpiperidin  $C_5H_9(CH_3)_2N(CH_3)$ , indem eine Methylgruppe in den Pyridinkern eintritt (ähnlich wie das bei den Alkylanilinen stattfindet, vgl. S. 532). Letzteres verbindet sich mit Methyljodid wieder zu einem Ammoniumjodid, dessen Hydroxyd beim Erhitzen in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff Piperilylen  $C_5H_8$  (bei  $42^{\circ}$  siedend) zerfällt:



Ganz ähnlich verhalten sich die Ammoniumderivate auch anderer Basen (vgl. S. 155 u. Ber. 14, 659 u. 705).

**Coniin**  $C_8H_{17}N$ , ein Homologes des Piperidins, findet sich im Schierling (*Conium maculatum*), namentlich in den Samen, und wird durch Destillation derselben mit Soda, oder durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure gewonnen (Ber. 14, 1766). Es bildet eine farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die bei  $168-169^{\circ}$  siedet; sp. Gew. 0,886 bei  $0^{\circ}$ . Es löst 25 % Wasser auf, das es beim Erwärmen wieder abscheidet, und löst sich in 90 Th. Wasser; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Die Salze sind krystallinisch, und in reinem Zustande nicht zerfließlich und lichtbeständig — ebenso wie auch das reine Coniin.

Das Coniin ist ein secundäres Amin  $C_8H_{16}:NH$ . Das Methylconiin  $C_8H_{16}N(CH_3)$  und Aethylconiin  $C_8H_{16}N(C_2H_5)$  sind farblose Flüssigkeiten. Sein Nitrosoderivat  $C_8H_{16}N(NO)$  (Azoconyndrin) ist eine gelbliche Flüssigkeit und wird durch nascir. Wasserstoff wieder in Coniin übergeführt. Beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  bildet es Conylen  $C_8H_{14}$   $C_8H_{15}N(NO) = C_8H_{14} + N_2 + H_2O$ .

Durch Salpetersäure wird das Coniin zu Buttersäure, durch Kaliumpermanganat aber zu einer Pyridincarbonsäure  $C_5H_4N.CO_2H$  oxydirt; — es stellt daher wahrscheinlich das

Hexahydrür eines Propylpyridins d. h. ein Propylpiperidin dar:  $C_8H_{16}:NH = C_5H_9(C_3H_7):NH$ , was auch durch das sehr ähnliche toxicologische Verhalten von Coniin und Piperidin bestätigt wird.

Durch Erhitzen der mittelst Methyljodid gewonnenen Ammoniumderivate erleidet das Coniin eine ganz analoge Umwandlung wie das Piperidin (S. 792) und zerfällt schliesslich in Trimethylamin und den Kohlenwasserstoff Conylen  $C_8H_{14}$ , der bei  $125^\circ$  siedet und mit dem aus Nitrosoconiin entstehenden Conylen (s. oben) identisch ist.

Dem Coniin sehr ähnlich ist das sog. Paraconiin  $C_8H_{15}N$ , welches aus Normalbutylaldehyd (S. 191) und aus Butylidenbromid  $C_4H_8Br_2$  beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak gewonnen wird, — eine Reaction, die der Bildung von Collidin (Trimethylpyridin) aus Crotonaldehyd (mittelst Aethylaldehyd) ganz analog ist. Es siedet bei  $168-170^\circ$  und ist in seinen Eigenschaften dem Coniin sehr ähnlich, aber optisch inactiv und stellt ein tertiäres Amin dar. Durch Oxydation desselben entsteht neben Buttersäure eine Pyridincarbonsäure. Es kann daher das Paraconiin als ein Tetrahydrür eines Propylpyridins  $C_5H_8(C_3H_7)N$  betrachtet werden.

Ein isomeres Paraconiin  $C_8H_{15}N$  (bei  $146^\circ$  siedend) ist aus Isobutylaldehyd erhalten worden und stellt vielleicht ein Trimethylhydropyridin  $C_5H_6(CH_3)_3N$  dar. Eine analoge Constitution besitzen wahrscheinlich auch die aus Amylaldehyd erhaltenen Basen Valeridin  $C_{10}H_{19}N$  und Valeritrin  $C_{15}H_{27}N$  (s. S. 192). Ein Analogon des Coniins und Paraconiins ist vielleicht auch das Tropicidin  $C_8H_{13}N$  (s. S. 802).

In naher Beziehung zum Coniin steht das Conydrin  $C_8H_{19}ON$  (?), das neben Coniin im Schierling vorkommt, bei der Destillation des rohen Coniins im Wasserstoffstrom zuletzt übergeht und in der Vorlage erstarrt. Es krystallisirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei  $120,5^\circ$ , destillirt bei  $240^\circ$  und sublimirt schon gegen  $100^\circ$ . Beim Destilliren mit  $P_2O_5$  zerfällt es in Wasser und Coniin. Es steht daher das Conydrin in ähnlicher Beziehung zum Coniin, wie das Carbostyryl oder Hydrocarbostyryl zum Chinolin (s. S. 784); ferner wie Tropin  $C_8H_{15}NO$  zum Tropicidin  $C_8H_{13}N$ , wie Cinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O$  zum Dichinolin  $C_{19}H_{20}N_2$ , oder wie Kampher zum Tereben.

Nicotin  $C_{10}H_{14}N_2$ .

Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der

Tabakpflanzen; im ordinären Tabak 7—8 0/0, im Havana-tabak gegen 2 0/0.

Zur Gewinnung desselben digerirt man Tabakblätter oder Tabaklauge mit verdünnter Schwefelsäure, concentrirt die Lösung und destillirt mit Alkalilauge. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung verdampft und der Rückstand zur Entfernung, von Ammoniak, auf 140° erhitzt und dann im Wasserstoffstrom bei 180° überdestillirt.

Es bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,011 bei 15°, das bei 250° unter theilweiser Zersetzung siedet; im Wasserstoffstrom destillirt es schon bei 150—200° unzersetzt. Es bräunt sich schnell an der Luft, riecht sehr scharf betäubend und ist sehr giftig. Das Nicotin ist eine zweisäurige tertiäre Base und bildet mit Alkyljodiden direct Ammoniumjodide. Seine Salze sind meist leicht löslich und schwer krystallisirbar. Das Platinsalz  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  krystallisirt in röhlichen vierseitigen Prismen.

Durch Oxydation von Nicotin mit rauchender Salpetersäure, Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganat entsteht Nicotinsäure (S. 781); beim Erhitzen mit Bromwasser zerfällt es in Bromoform,  $CO_2$ ,  $N_2$  und Pyridin. Durch Erhitzen mit Schwefel und Destillation mit Kupfer bildet das Nicotin Isodipyridin (S. 779) und kann daher als das Tetrahydrür eines Dipyridins  $C_{10}H_{10}(H_4)N_2$  aufgefasst werden.

Sparteïn  $C_{15}H_{26}N_2$  findet sich im Besenginster (*Spartium scoparium*) und bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die bei 228° siedet. Es schmeckt bitter und wirkt narkotisch, reagirt stark alkalisch und stellt eine zweisäurige tertiäre Aminbase dar.

### Opiumbasen.

Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der halbreifen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) findet sich neben Meconsäure (S. 454), Meconin (S. 673) und einigen andern Säuren, eine beträchtliche Anzahl von Basen, von denen folgende erwähnt seien:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$

Die meisten der Opiumbasen finden sich nur in geringer Menge und nur in gewissen Opiumsorten; in allen aber sind in grösster Menge Morphin und Narcotin enthalten.

Zur Gewinnung der Basen extrahirt man Opium mit warmem Wasser, fällt aus der Lösung mittelst Calciumchlorid die Meconsäure, concentrirt das Filtrat und lässt es krystallisiren. Es scheiden sich dann zuerst die HCl-Salze von Morphin und Codein aus; zu ihrer Trennung fügt man zu der wässerigen Lösung Ammoniak, wodurch Morphin allein gefällt wird. Zu der vom HCl-Morphin und -Codein getrennten Mutterlauge fügt man Ammoniak, wodurch Narcotin mit einer geringen Menge von Papaverin und Thebain nebst einem Harze gefällt werden, während Narcein gelöst bleibt.

**Morphin**  $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ , Morphinum, wird aus den Lösungen seiner Salze durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, das aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen krystallisirt. Es schmeckt bitter und reagirt alkalisch, löst sich in 500 Th. kochenden Wassers, ziemlich leicht in Alkohol; in Aether, Benzol und Chloroform ist es unlöslich. In Kalilauge ist es leicht löslich, sehr schwer aber in Ammoniak; es beruht hierauf seine Trennung vom Narcotin. Beim Erhitzen schmilzt es, verliert Wasser und erstarrt krystallinisch. In geringer Menge wirkt das Morphin, wie auch seine Salze, schlafferregend, in grösserer ist es ein starkes Gift.

Das Morphin ist eine tertiäre einsäurige Base. Seine Salze schmecken sehr bitter. Das HCl-Salz  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$  ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln. Das essigsäure Salz  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2$  ist in Wasser ziemlich leicht löslich, bildet feine Nadeln und findet in der Medicin Anwendung.

Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in conc. Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure blutroth gefärbt. Beim Erhitzen von Morphin mit Kalilauge entweicht Methylamin. Jodlösung fällt aus dem HCl-Salz das Hyperjodid  $C_{17}H_{19}NO_3J_4$ .

Beim Erhitzen von HCl-Morphin mit Silbernitratlösung entsteht Pseudomorphin  $C_{17}H_{19}NO_4$  (Oxymorphin), das zuweilen auch im Opium vorkommt. Aus seinem HCl-Salz wird es durch Ammoniak als krystallinisches Pulver gefällt, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und bei  $245^\circ$  schmilzt. Seine Salze sind sehr schwer löslich.

Beim Erhitzen von Morphin oder Codeïn mit conc. Salzsäure entsteht durch Abspaltung von Wasser Apomorphin  $C_{17}H_{17}NO_2$ , ein weisses Pulver, das sich an der Luft grün färbt.

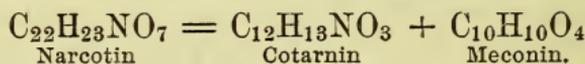
Das Morphin enthält zwei Hydroxylgruppen, da es mit Benzoylchlorid Dibenzoylmorphin  $C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$  bildet. In gleicher Weise entstehen beim Erhitzen von Morphin mit Aetznatron und Alkyljodiden Alkylverbindungen, wie  $C_{17}H_{18}NO_2(O.CH_3)$  welche Codeïne genannt werden, da der Methylaether mit dem gew. Codeïn identisch ist.

Codeïn  $C_{18}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$ , Methylmorphin, krystallisirt aus Aether in grossen rhombischen Prismen, die bei  $150^\circ$  schmelzen. In Wasser ist es leichter löslich, als die andern Opiumbasen. In Ammoniak ist es leicht löslich; durch Kalilauge wird es aus seinen Salzlösungen gefällt. Beim Erhitzen mit Natronkalk entweichen Methylamin und Trimethylamin. Mit conc. Salzsäure auf  $140-150^\circ$  erhitzt zerfällt es in Methylchlorid, Wasser und Apomorphin. Durch  $PCl_5$  entsteht aus Codeïn das Chlorid  $C_{17}H_{20}ClNO_2$ .

Narcotin  $C_{22}H_{23}NO_7$ . Zur Darstellung extrahirt man Opium mit verdünntem Alkohol und fügt zu der Lösung Ammoniak hinzu; es werden dann Morphin und Narcotin gefällt, welche man mittelst Kalilauge, die nur Morphin auflöst, trennt.

Das Narcotin krystallisirt in feinen glänzenden Prismen, schmilzt bei  $176^\circ$  und zersetzt sich gegen  $220^\circ$ . In Wasser ist es sehr schwer löslich, aber leicht in Alkohol und Aether; in Kalilauge und Ammoniak ist es unlöslich. Die Lösungen lenken die Polarisationssebene nach rechts ab. In conc. Schwefelsäure löst sich Narcotin mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen blutroth und dann dunkelviolett wird. Seine Salze sind schwer krystallisirbar.

Beim Erhitzen von Narcotin mit HCl- und HJ-Säure werden successive drei Methylgruppen abgespalten und entstehen die noch wenig untersuchten Basen  $C_{21}H_{21}NO_7$ ,  $C_{20}H_{19}NO_7$  und  $C_{19}H_{17}NO_7$ . Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Narcotin in Meconin (S. 673) und Cotarnin:



Mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure oxydirt bildet es Cotarnin und Opiansäure; mit verdünnter Salpetersäure entsteht zugleich Hemipinsäure (S. 673).

Das Cotarnin  $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$  krystallisirt in farblosen Prismen und wird beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Cotarninsäure  $C_{11}H_{12}O_5$  und Apophyllensäure  $C_8H_7NO_4$  oxydirt. Letztere wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $240^\circ$  in Methylchlorid und Cinchomeronsäure  $C_5H_3N(CO_2H)_2$  (S. 781) gespalten, stellt aber nicht den Methylster derselben dar (Ann. 210, 80).

Thebain  $C_{19}H_{21}NO_3$ , Papaverin  $C_{20}H_{21}NO_4$  und Narcein  $C_{23}H_{29}NO_9$  findet sich im Opium nur in geringer Menge. Ersteres bildet silberglänzende Tafeln, die bei  $193^\circ$  schmelzen. In Wasser, Kalilauge und Ammoniak ist es unlöslich. Papaverin schmilzt bei  $147^\circ$ , Narcein bei  $145^\circ$ .

### Chinabasen.

Die von verschiedenen Cinchonaarten stammende Chinarinde enthält ausser einem Gerbstoffe und der Chinasäure (S. 668) noch mehrere Basen, von denen folgende näher untersucht sind:

Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	Chinidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$	Cinchonidin	$C_{19}H_{22}N_2O$

Die beiden ersteren sind in der Königsrinde in vorherrschender Menge enthalten, während die mit ihnen isomeren Basen Chinidin und Cinchonidin in einigen anderen Chinarinden vorwiegen.

Zur Gewinnung der Basen digerirt man zerkleinerte Chinarinde mit verdünnter Salzsäure, und fällt die filtrirte Lösung mit Soda oder Magnesia. Der Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin und einigen andern Substanzen bestehend, wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Schwefelsäure gesättigt und eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt zuerst schwefelsaures Chinin aus, sodann das Cinchoninsalz. Die freien Basen kann man leicht mittelst Aether trennen, das nur Chinin auflöst. In den letzten Mutterlaugen finden sich Chinidin und Cinchonidin.

Das Chinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  findet sich namentlich in der gelben Königsrinde (*Calisaya*-Rinde von *China regia* 2—3 Proc.), während in der grauen Rinde Cinchonin vorherrscht. Es krystallisirt mit  $3H_2O$  in feinen Nadeln, die an der Luft Wasser verlieren; aus Alkohol oder Aether krystallisirt es wasserfrei in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei  $177^\circ$  schmelzen. Es schmeckt bitter, reagirt alkalisch; in Wasser

ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol und Chloroform. Es ist eine zweisäurige Base, welche primäre und secundäre Salze bildet, die letztern sind in Wasser schwer löslich. Fügt man zu der Lösung der Salze Chlorwasser und dann Ammoniak, so färbt sie sich schön smaragdgrün; durch Zusatz von Chlorwasser, etwas Ferrocyankalium und dann Ammoniak werden die Lösungen tiefroth gefärbt.

Das wichtigste Chininsalz ist das sog. einfach schwefelsaure Salz  $(C_{20}H_{24}N_2O_3)_2 \cdot SO_4H_2 + 8H_2O$ , welches in der Medicin Anwendung findet. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwer löslich, leicht in angesäuertem Wasser und in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Die Lösungen zeigen prachtvoll blaue Fluorescenz. Das zweifach schwefelsaure Salz  $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot SO_4H_2$  bildet vierseitige Prismen und ist in Wasser leicht löslich.

Fügt man zu der Lösung des ersteren Salzes in Essigsäure alkoholische Jodlösung, so scheidet sich die Verbindung  $C_{20}H_{24}N_2O_3J_2 \cdot SO_4H_2 + 5H_2O$ , Herapathit genannt, in grossen Tafeln aus, welche im reflectirten Licht prachtvoll grünen Metallglanz zeigen und das Licht gleich dem Turmalin polarisiren.

Das Chinin ist ein tertiäres Diamin; es verbindet sich mit 1 und 2 Mol. der Alkyljodide zu Ammoniumjodiden, aus denen durch Silberoxyd die Ammoniumhydroxyde gebildet werden. Beim Kochen des Methylammoniumjodides  $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot CH_3J$  mit Kalilauge tritt die an Stickstoff gebundene Methylgruppe in den Kern ein (ähnlich wie beim Piperidin S. 792) unter Bildung von Methylchinin  $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_3$ .

Cinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O$  (s. Ann. 197, 356), findet sich namentlich in der grauen Chinarinde (*China Huanoco*), gegen 2,5 %. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, die in Wasser und Aether unlöslich sind und bei 260° schmelzen. Die Salze sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Es wirkt gleich dem Chinin fiebertreibend, aber in geringerem Grade.

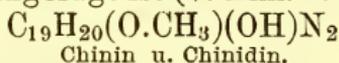
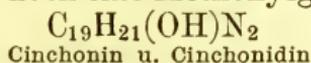
Durch Einwirkung von  $PCl_5$  und  $PCl_3O$  auf HCl-Cinchonin entsteht das Cinchoninchlorid  $C_{19}H_{21}N_2Cl$  (bei 72° schmelzend), das mit alkoh. Kali gekocht die sauerstofffreie Base Cinchen  $C_{19}H_{20}N_2$  bildet. Letztere krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 124° und bildet beim Erhitzen mit Salzsäure (neben  $NH_3$ )

Apocinchen  $C_{18}H_{17}NO$ , das durch Chromsäuremischung zu Cinchoninsäure (S. 787) oxydirt wird.

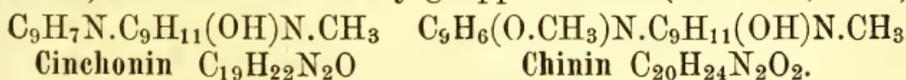
Chinidin (Conchinin) und Cinchonidin, isomer mit Chinin und Cinchonin, werden aus dem käuflichen Chinoïdin gewonnen, dem Producte, das aus den Mutterlaugen bei der Chinindarstellung erhalten wird. Das Chinidin findet sich in reichlicher Menge in der Rinde von *Cinchona Calisaya*. Es krystallisirt aus Alkohol mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  in grossen Prismen, die ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich sind. Die Salze sind in Wasser leichter löslich wie die Chininsalze. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die gleiche Reaction wie Chinin.

Cinchonidin (oder Conchidin) findet sich auch in der China Bogata und ist dem Cinchonin sehr ähnlich.

Im Cinchonin und Cinchonidin ist das Sauerstoffatom als Hydroxyl enthalten, während im Chinin und Chinidin ausserdem noch eine Methoxylgruppe eingefügt ist (v. Ann. 205, 314):



Beim Erhitzen mit Säureanhydriden kann in allen vier Basen der Hydroxylwasserstoff durch Säureradicale ersetzt werden. Beim Erhitzen mit Salzsäure (sp. Gew. 1,125) auf  $150^{\circ}$  wird aus Chinin und Chinidin die Methylgruppe abgespalten und entsteht Apochinin  $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$  und Apochinidin, die sich wie zweiwerthige Phenole verhalten. Alle weiteren Umwandlungen der vier Chininbasen sprechen dafür, dass ihnen ein Dichinolin  $C_9H_7N.C_9H_7N$  (s. S. 788) zu Grunde liegt, welches die Hydroxyl- resp. Methoxylgruppe trägt, und in dem der eine Chinolinkern hydrogenisirt ist (ähnlich wie im Tetrahydrochinolin, S. 787 und im Hexahydropyridin, S. 792) und noch eine Methylgruppe enthält (v. Ber. 14, 1852):



Durch gemässigte Oxydation des Cinchonins entsteht Cinchoninsäure  $C_9H_5N.CO_2H$ , während aus Chinin die Chininsäure  $C_9H_5(O.CH_3)N.CO_2H$  (S. 787) gebildet wird; beide Säuren werden weiter durch Zerstörung des Benzolkerns zu Pyridintricarbonsäure (S. 782) oxydirt. In gleicher Weise entsteht bei gemässigtem Schmelzen mit Alkalien aus Cinchonin das Chinolin  $C_9H_7N$ , aus Chinin aber das Methyloxychinolin  $C_9H_6(O.CH_3)N$  (S. 786). Bei diesen Umwandlungen

wird der hydrogenisirte Chinolinkern zerstört und sein Stickstoff als Ammoniak abgeschieden (die Hälfte des Gesamtstickstoffgehaltes der Chinabasen, Ann. 204, 90) — ähnlich wie das Hexapyridin (Piperidin) durch Chamäleonlösung gänzlich zerstört und aus den Pyridincarbonsäuren durch Natriumamalgam der Stickstoff als Ammoniak eliminirt wird (v. S. 782).

### Strychnosbasen.

Strychnin  $C_{21}H_{22}N_2O_2$

Brucin  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ .

Diese ausserordentlich giftigen Basen finden sich in den Früchten und anderen Theilen der Strychnos-arten, besonders in den Brechnüssen (von *Strychnos Nux vomica*) und in den Ignatiusböhen (von *Strychnos Ignatii*).

Zu ihrer Gewinnung extrahirt man Brechnüsse (Krähenaugen) mit heissem verdünnten Alkohol, fällt aus der Lösung mittelst Bleiacetat die Farbstoffe und andere Substanzen, und scheidet aus dem Filtrate (nach Fällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff) mittelst Magnesia die Basen aus. Aus dem Niederschlage wird durch kalten Alkohol Brucin, durch heissen Alkohol Strychnin ausgezogen. Zur Reinigung krystallisirt man die salpetersauren Salze, wobei sich das Strychninsalz zuerst ausscheidet.

Strychnin  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  oder  $C_{22}H_{22}N_2O_2$  krystallisirt in vierseitigen Prismen, die bei  $284^{\circ}$  schmelzen, reagirt alkalisch und schmeckt äusserst bitter. In Wasser, absolutem Alkohol und Aether ist es fast unlöslich; in wässrigem Alkohol und Chloroform aber löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es neutrale krystallinische Salze. Das Nitrat  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot NO_3H$  ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Rhodankalium fällt aus den Lösungen krystallinisches Rhodanstrychnin. Die Lösung von Strychnin in conc. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat schön violett gefärbt.

Das Strychnin ist ein tertiäres Amin. Es wirkt äusserst giftig und verursacht Krampfanfälle.

Brucin  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  krystallisirt mit  $4H_2O$  in Prismen oder Tafeln, die an der Luft verwittern und schmilzt wasserfrei bei  $178^{\circ}$ . In Alkohol ist es leicht löslich, in Wasser schwer, in Aether aber unlöslich. Conc. Salpetersäure färbt das

Brucin roth; beim Erwärmen wird die Lösung gelb, nach Zusatz von Zinnchlorür aber intensiv violett. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher Farbe, die in gelbgrün übergeht.

Das Brucin ist ein tertiäres Diamin. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird es unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Bildung von harzigen Produkten in Strychnin übergeführt.

### Veratrubasen.

Veratrin  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9$  (?) findet sich zugleich mit Veratrum-säure (S. 661) und einigen andern Alkaloiden in Veratrumarten, namentlich im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*). Es krystallisirt in weissen Prismen, die an der Luft undurchsichtig werden und bei  $205^\circ$  schmelzen; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die allmählich (schneller beim Erwärmen) blutroth wird. Es ist sehr giftig und bewirkt in geringer Menge heftiges Niesen. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

Jervin  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$  findet sich zugleich mit Veratrin in der Nieswurzel, und bildet kleine in Alkohol lösliche Prismen. Seine Salze sind in Wasser schwer löslich.

### Solanumbasen.

In einigen Solanumarten finden sich drei isomere und ihrer Constitution nach ganz ähnliche Basen: Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, welche die Eigenschaft besitzen, in kleiner Menge in das Auge gebracht, die Pupille zu erweitern, und als *Mydriatica* in der Augenheilkunde Anwendung finden.

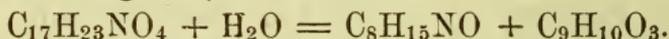
Atropin  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  ist in den Blättern und Wurzeln von *Solanum nigrum* enthalten; ferner in der Tollkirsche (*Atropa belladonna*) und neben viel Hyoscyamin im Stechapfel (*Datura Stramonium*). Es ist in Wasser und Aether schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, krystallisirt in feinen weissen Prismen, die bei  $114^\circ$  schmelzen, schmeckt bitter und wirkt sehr giftig. Sein schwefelsaures Salz  $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$

bildet ein in Wasser leicht lösliches Pulver von bitterem Geschmack.

Hyoscyamin  $C_{17}H_{23}NO_3$  (Daturin) findet sich namentlich im Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*), neben Hyoscin, ferner im Stechapfel (*Datura*) und in der Tollkirsche. Es ist identisch mit dem aus *Duboisia myoporoides* gewonnenen sog. Duboisin. Es ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als Atropin, krystallisirt aus Chloroform in seidenglänzenden Nadeln, die bei  $108,5^\circ$  schmelzen und besitzt in unreinem Zustande meist einen betäubenden Geruch.

Das neben Hyoscyamin im Bilsenkraut vorkommende Hyoscin  $C_{17}H_{23}NO_3$  bildet in freiem Zustande eine zähe Flüssigkeit.

Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser werden Atropin und Hyoscyamin in Tropin  $C_8H_{15}NO$  und Tropasäure  $C_9H_{10}O_3$  gespalten, welche weiter in Atropasäure und Isatropasäure übergeht (v. S. 683):



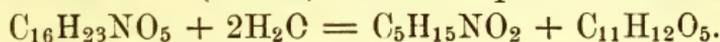
Die gleiche Spaltung erleidet auch das Hyoscin, giebt aber neben Tropasäure das dem Tropin isomere Pseudotropin. Umgekehrt entsteht beim Erwärmen von Tropin und Tropasäure mit verdünnter Salzsäure auf  $100^\circ$  wieder Atropin. In gleicher Weise vereinigt sich das Tropin auch mit anderen Oxyssäuren zu Verbindungen, welche Tropeïne genannt worden sind, und von denen das mit Mandelsäure entstehende (bei  $95-98^\circ$  schmelzende) Oxytoluyltropeïn  $C_{16}H_{21}NO_3$ , Homatropin genannt, an Stelle des Atropins Anwendung findet, da seine mydriatische Wirkung weit kürzere Zeit andauert (Ladenburg).

Das aus Atropin und Hyoscyamin entstehende Spaltungsproduct Tropin  $C_8H_{15}NO$  ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei  $61^\circ$  schmelzen, und stellt eine starke einsäurige Base dar. Beim Erhitzen von Tropin mit conc. Salzsäure auf  $180^\circ$  entsteht die sauerstofffreie Base Tropicidin  $C_8H_{13}N$ , — ein bei  $162^\circ$  siedendes Oel, das dem Coniin sehr ähnlich riecht. Seiner Zusammensetzung nach reiht es sich dem Collidin  $C_8H_{11}N$  und Coniin  $C_8H_{17}N$  an, scheint aber kein Pyridinderivat darzustellen (Ber. 14, 1833).

Berberin  $C_{20}H_{17}NO_4$  findet sich in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*)

und in vielen anderen Pflanzen. Es ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, krystallisirt mit  $5\text{H}_2\text{O}$  in feinen gelben Prismen, verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  und schmilzt unter Bräunung bei  $120^\circ$ . Seine Salze sind gelb gefärbt und sind in überschüssiger Säure meist unlöslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroberberin  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  übergeführt, das durch Salpetersäure wieder zu Berberin oxydirt wird. Durch conc. Salpetersäure wird das Berberin zu Berberonsäure (S. 783) oxydirt.

**Sinapin**  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  findet sich in dem weissen Senfsamen (von *Sinapis alba*) als Thiocyan säuresalz, welches denselben durch Alkohol entzogen wird. Das Salz  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_5 \cdot \text{CNSH}$  ist krystallinisch und schmilzt bei  $130^\circ$ . Schwefelsäure scheidet aus ihm das schwefelsaure Salz ab. Scheidet man aus den Salzen das freie Sinapin mittelst Alkalien aus, so bleibt es gelöst und zersetzt sich beim Verdunsten der Lösung. Beim Kochen der Salze mit Alkalien zersetzt sich das Sinapin in Cholin (S. 323) und Sinapinsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ :



Letztere ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, krystallisirt in kleinen Prismen und ist eine zweibasische Säure.

Von den zahlreichen andern bekannten Alkaloïden, welche indessen nur wenig untersucht sind, seien noch folgende erwähnt.

**Aconitin**  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{NO}_{10}$  findet sich neben Aconitsäure in Aconitum Napellus, bildet ein weisses, bitter schmeckendes Pulver und wirkt sehr giftig.

**Colchicin**  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ , aus der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) ist ein bitter schmeckendes amorphes Pulver, das in geringer Menge heftiges Erbrechen bewirkt.

**Emetin** aus der Ipecacuanha, ist ein gelbliches Pulver, das bei  $70^\circ$  schmilzt und heftiges Erbrechen bewirkt.

**Harmalin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  und **Harmin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  finden sich in dem Samen der Steppenpflanze *Peganum harmala*, welche zum Färben angewandt wird. Das Harmalin ist in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in farblosen rhombischen Octaëdern. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es leicht lösliche krystallinische Salze, die gelb gefärbt sind.

Das Harmin entsteht auch durch Oxydation des Harmalins, wenn man dessen Nitrat mit Salzsäure und Alkohol erwärmt. Glänzende, in Alkohol lösliche Prismen.

Cocain  $C_{17}H_{21}NO_4$  aus den Cocablättern (von *Erythroxylon coca*) bildet bei  $98^\circ$  schmelzende Prismen und löst sich leicht in Aether und heissem Alkohol. Es schmeckt bitter und reagirt alkalisch. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Methylalkohol, Benzoësäure und die krystallinische Base Ecgonin  $C_9H_{15}NO_3$ , welche bei  $198^\circ$  schmilzt.

Physostigmin  $C_{15}H_{21}N_3O_2$  (Eserin), aus der Calabarbohne (von *Physostigma venenosum*), bildet eine gelbe amorphe Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Schmilzt bei  $45^\circ$ . Es reagirt stark alkalisch, ist sehr giftig und bewirkt in kleiner Menge auf das Auge gebracht Pupillencontraction.

Solanin  $C_{43}H_{71}NO_{16}$ (?) findet sich in verschiedenen *Solanumarten*, so in den Beeren von *Solanum nigrum* und in den Kartoffelkeimen. Zur Gewinnung extrahirt man Kartoffelkeime mit verdünnter Salzsäure, fällt die conc. Lösung mit Ammoniak und krystallisirt das Solanin aus Alkohol. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind, und schmilzt gegen  $235^\circ$ . Es reagirt schwach alkalisch und bildet mit Säuren Salze. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Solanidin  $C_{25}H_{41}NO$ , das seideglänzende Nadeln bildet, gegen  $200^\circ$  schmilzt und unzersetzt sublimirt. Es ist eine stärkere Base als Solanin und bildet krystallinische Salze.

In Nachfolgendem sind in einzelne Gruppen Verbindungen zusammengestellt, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist. Es gehören hierher verschiedene Glycoside, die sog. Bitterstoffe, die Verbindungen der Galle, die Eiweissstoffe etc. Die Abtrennung der Terpentinoë geschieht mehr aus practischen Rücksichten, wegen ihren nahen Beziehungen zu den noch wenig erforschten Kampferverbindungen und Harzen.

### Terpene.

In vielen dem Pflanzenreich entstammenden aetherischen Oelen und Harzen (s. S. 809) finden sich verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_{10}H_{16}$ , welche in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich, sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Dieselben sind nach ihrem Hauptrepräsentanten, dem Terpentinoë, Terpene (Camphene) genannt worden. Die Siedepunkte der verschiedenen natürlichen Terpene variiren meist von  $150$ — $180^\circ$ ; alle lenken die Polarisationsebene theils nach rechts,

theils nach links verschieden ab. Durch wiederholte Destillation oder durch Schütteln mit wenig conc. Schwefelsäure lassen sie sich aber in ein und dieselbe inactive Modification — das Tereben  $C_{10}H_{16}$  überführen, welches gegen  $160^{\circ}$  siedet und mit dem inactiven festen Camphen identisch zu sein scheint (v. S. 808). Das Tereben und die Terpene stehen in naher Beziehung zum Cymol  $C_{10}H_{14}$  (Methyl-normalpropylbenzol), in welches sie durch Entziehung von  $2H$  leicht übergeführt werden können. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bilden sie, neben verschiedenen anderen Säuren, Toluylsäure und Terephtalsäure (ebenfalls vom Cymol derivirend). Es ist daher das Tereben  $C_{10}H_{16}$  wahrscheinlich als ein Benzoladditionsproduct, als Cymoldihydriür  $C_{10}H_{14}.H_2$  aufzufassen, obgleich es noch nicht umgekehrt aus dem Cymol erhalten werden konnte. Es sind nun, der Benzoltheorie entsprechend, mehrere isomere Cymoldihydriüre möglich und würde hieraus die Existenz verschiedener Terpene Erklärung finden. Da aber in ihnen bis jetzt keine verschiedene chemische Atomgruppierung nachgewiesen werden konnte, so scheinen grösstentheils sog. physikalische Isomerien (v. S. 46) vorzuliegen, — ähnlich wie die verschiedenen Weinsäuren sich von ein und derselben inactiven Dioxybernsteinsäure ableiten.

Ein dem Tereben in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlicher Körper ist aus dem Diamylen (S. 68) durch successive Entziehung von Wasserstoff mittelst Brom und alkoholischer Kalilauge erhalten worden:



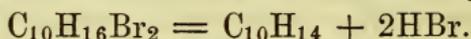
Dieses sog. synthetische Tereben ist aber von dem aus den Terpenen entstehenden verschieden, da es nicht in Cymol übergeführt werden kann und durch Oxydation keine Terephtalsäure bildet. Dagegen ist aus dem aus Amylenbromid  $C_5H_{10}Br_2$  entstehenden Valerylen  $C_5H_8$  (S. 72) durch Polymerisation in der Hitze ein Terpen  $C_{10}H_{16}$  (Divalerylen) erhalten worden, das in Cymol übergeführt werden kann (Ber. 13, 1746).

**Terpentinöl  $C_{10}H_{16}$ .** Der den Nadelhölzern (der Gattungen *Pinus* und *Abies*) entfließende Harzsaft, Terpentin genannt, besteht aus einem Gemenge von Harz mit Terpentinöl; beim Destilliren mit Wasser geht das Terpentinöl über,

während das Harz (Colophonium) zurückbleibt. Die aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinoile zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrem Rotationsvermögen. Die meisten (wie das deutsche Terpentinoil von *Pinus sylvestris* und von *Abies excelsa*, das französische von *Pinus maritima*, das venetianische von *Larix europaea*) lenken die Polarisationssebene nach links aber ungleich stark ab; das englische Terpentinoil dagegen, von *Pinus australis*, lenkt nach rechts ab. Das käufliche Terpentinoil enthält gewöhnlich Säuren (Ameisensäure) und andere Beimengungen; zur Reinigung behandelt man es mit Kalilauge und destillirt es mit Wasserdämpfen über.

Das Terpentinoil ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,86—0,89, welche bei 160° siedet. In Wasser ist es unlöslich, in wässrigem Alkohol schwer löslich; mit absolutem Alkohol, Aether und fetten Oelen mischt es sich in allen Verhältnissen. Es löst Schwefel, Phosphor, Harze und Kautschuk, und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Technik, zur Bereitung von Harzfirnissen und zu Oelfarben; mit Alkohol gemengt dient es als Brennöl (Camphin). Beim Destilliren von Terpentinoil durch eine rothglühende Röhre entstehen Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin und höhere Kohlenwasserstoffe.

An der Luft absorhirt das Terpentinoil allmählich Sauerstoff, ozonisirt ihn, wird gelb und verharzt unter Bildung von Säuren (Essigsäure, Ameisensäure). Zugleich entsteht in geringer Menge Cymol  $C_{10}H_{14}$ , das durch fractionirte Destillation abgeschieden werden kann. Letzteres entsteht auch (gegen 5—8%) durch wiederholte Destillation oder Schütteln von Terpentinoil mit wenig conc. Schwefelsäure ( $\frac{1}{20}$  Th.), wobei dieselbe zu  $SO_2$  reducirt wird. Mit Brom verbindet sich das Terpentinoil bei  $-20^\circ$  zu einem flüssigen Dibromide, welches beim Erhitzen mit Anilin Cymol bildet:



Dasselbe Dibromid entsteht auch bei der Einwirkung von Brom auf Terpin (siehe unten). Auch alle anderen untersuchten Terpene geben bei derselben Behandlung Cymol.

Leichter bewirkt man die Umwandlung in Cymol mittelst Jod. Man trägt in das Terpentinoil allmählich Jod ein (2 Aeq.),

bis die jedesmalige Reaction beendigt ist, und erhitzt dann längere Zeit mit aufwärts gerichtetem Kühler. Zugleich entstehen hierbei zwei paraffinartige Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{20}$  (bei 160 und 170 ° siedend) (vgl. Ber. 12, 1756).

Oder man leitet in auf  $-15^{\circ}$  abgekühltes Terpentinöl 2 Aeq. Chlorgas, wobei ein zähflüssiges Dichlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$  entsteht, das beim Erwärmen (namentlich bei Gegenwart von Zinkstaub) in HCl und Cymol zerfällt (Naudin).

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet das Terpentinöl Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terebinsäure (S. 451), Toluylsäure und Terephtalsäure. Durch Chromsäuremischung scheint nur dann Terephtalsäure zu entstehen, wenn das Terpentinöl Cymol enthält; sonst entsteht durch Chromsäuremischung die Terpenylsäure  $C_8H_{12}O_4$  (s. S. 451). Mit conc. Salpetersäure und den Halogenen reagirt es sehr energisch bis zur Entzündung. Beim Erhitzen mit Jodphosphonium bildet es einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$ , welcher bei 160 ° siedet. Beim Destilliren mit Schwefelsäure entstehen neben Tereben und Cymol auch polymere, hoch siedende Verbindungen wie Ditereben  $C_{20}H_{32}$  (bei 310 ° siedend), Tetratereben, Colophen.

Bei längerem Stehen von Terpentinöl mit wenig Wasser bildet sich zuweilen ein krystallinischer, Terpinhydrat genannter Körper  $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O + H_2O$ . Leichter erhält man es, wenn man ein Gemenge von 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,25) und 1 Th. Alkohol in einem flachen Gefässe an der Luft stehen lässt. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure (Ber. 12, 1406). Es bildet grosse rhombische Krystalle, ist geruchlos und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt unter  $100^{\circ}$ , verliert Wasser und verwandelt sich in eine weisse krystallinische Masse, Terpin  $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O$ , welche bei  $103^{\circ}$  schmilzt und in feinen Nadeln sublimirt. Mit Brom bildet es bei  $50^{\circ}$  ein Bromid, welches bei der Destillation Cymol giebt.

Erhitzt man die wässrige Lösung von Terpin mit wenig Salzsäure, oder kocht man  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  mit Wasser oder alkoholischer Kalilösung, so entsteht das Terpinol  $(C_{10}H_{16})_2 \cdot H_2O$ , ein nach Hyacinthen riechendes Oel, welches bei  $168^{\circ}$  destillirt.

Mit Chlorwasserstoff bildet das Terpentinöl die Verbindungen  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  und  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ . Die erstere entsteht beim Einleiten von HCl in Terpentinöl; die Lösung erwärmt sich und beim Abkühlen auf  $-10^{\circ}$  scheidet sich die krystallinische Verbindung aus. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit zeigt dieselbe Zu-

sammensetzung. Das krystallinische sog. salzsaure Terpentinöl  $C_{10}H_{16}HCl$  besitzt einen campherähnlichen Geruch (sog. künstlicher Campher), schmilzt bei  $125^{\circ}$ , siedet bei  $210^{\circ}$  und sublimirt in glänzenden Nadeln. Aus französischem Terpentinöl erhalten, lenkt es die Polarisationssebene nach links ab, das aus englischem Terpentinöl ist rechts drehend. Es löst sich leicht in Alkohol; in kaltem Wasser ist es unlöslich, durch heisses Wasser wird es langsam zerlegt.

Das sog. zweifach HCl-Terpentinöl  $C_{10}H_{16}.2HCl$  entsteht, wenn man HCl in die alkoholische Lösung von Terpentinöl einleitet, so dass keine Erwärmung stattfindet; nach dem Zusatz von Wasser wird das abgeschiedene Öl beim Stehen an der Luft krystallinisch. Die Krystalle schmelzen bei  $50^{\circ}$ , lösen sich leicht in heissem Alkohol, nicht aber in Wasser (vgl. Ber. 12, 1131).

Ganz ähnliche Verbindungen bildet das Terpentinöl auch mit Bromwasserstoff.

Erhitzt man die festen Halogenwasserstoffverbindungen des Terpentinöls, wie auch anderer Terpene, mit organischen Salzen, namentlich mit stearinsäurem Kali (oder mit trockener Seife) auf  $200-220^{\circ}$ , so entsteht ein fester Kohlenwasserstoff, das Camphen  $C_{10}H_{16}$ , eine krystallinische Masse, welche bei  $45^{\circ}$  schmilzt und gegen  $160^{\circ}$  destillirt. Mit Chlorwasserstoff bildet er eine feste Verbindung  $C_{10}H_{16}.HCl$ , aus welcher durch Alkalien wieder Camphen regenerirt wird. Die aus verschiedenen Terpentinölartern gewonnenen Camphene zeigen einige Verschiedenheiten; das Austracamphen aus englischem Terpentinöl (Australen) ist rechtsdrehend, das Terecamphen aus französischem Terpentinöl dreht nach links.

Das aus Campherchlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$  (S. 812) durch Einwirkung von Natrium entstehende Camphen  $C_{10}H_{16}$  bildet eine weisse glänzende Krystallmasse, die bei  $58^{\circ}$  schmilzt, bei  $159-160^{\circ}$  siedet und nach rechts rotirt (Ann. 197, 126).

Beim Erhitzen mit verschiedenen Reagentien, wie Oxalsäure und Weinsäure, besonders leicht bei wiederholter Destillation oder beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure (5 %) geht das Terpentinöl, wie auch alle andern Terpene, in die beständige inactive Modification — das Tereben  $C_{10}H_{16}$  über. Dasselbe bildet eine krystallinische Masse, die gegen  $50^{\circ}$  schmilzt und gegen  $160^{\circ}$  siedet und scheint sich von dem Camphen nur durch die Inactivität zu unterscheiden. Neben Tereben entstehen zugleich Cymol, Terpilen und ein paraffinartiger Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$ . Mit HCl verbindet sich

das Tereben (auch das unreine flüssige) zu der krystallinischen Verbindung  $C_{10}H_{16}.HCl$ , welche an der Luft oder durch kaltes Wasser sich in  $HCl$  und Camphen zersetzt. Mit Brom bildet das Tereben in der Kälte ein Dibromid, welches beim Erwärmen mit alkoh. Kali Cymol giebt.

Das neben dem Tereben entstehende flüssige inactive Terpilen  $C_{10}H_{16}$ , Terpinen, welches gegen  $178^{\circ}$  siedet, wird auch durch Erhitzen von  $2HCl$ -Terpentinöl und durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Terpin  $C_{10}H_{16}.2H_2O$  erhalten (Ber. 12, 1754).

Homologe Camphene sind durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Campherdichlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$  (bei  $155^{\circ}$  schmelzend, S. 812) mit Alkyljodiden erhalten worden. Das Aethylcamphen  $C_{10}H_{15}.C_2H_5$  bildet eine bewegliche, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, die bei  $198-200^{\circ}$  siedet. Das Isobutylcamphen  $C_{10}H_{15}.C_4H_9$  siedet bei  $228-229^{\circ}$ .

Citren  $C_{10}H_{16}$  bildet den Hauptbestandtheil des Citronenöls (aus Citronenschalen). Eine angenehm riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,83, die bei  $173^{\circ}$  siedet. Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Terpin. Die  $HCl$ -Verbindung  $C_{10}H_{16}.2HCl$  ist krystallinisch und schmilzt bei  $44^{\circ}$ . Das Dibromid  $C_{10}H_{16}.Br_2$  giebt Cymol. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chromsäurelösung bildet es dieselben Säuren wie Terpentinöl. Dem Citren sehr ähnliche Terpene finden sich im Apfelsinen-, Bergamot-, Mandarin- und Pomeranzenöl (aus Citrusarten).

Andere Terpene sind: das Thymen aus Thymianöl (neben Cymol und Thymol), das Carven aus Kümmelöl, das Oliben aus Weihrauchöl, das Eucalypten aus austral. Eucalyptusöl, das Hesperiden aus Pomeranzenöl. Alle geben beim Erhitzen mit Jod Cymol.

In einigen aetherischen Oelen finden sich auch polymere Terpene, so das Wachholderbeeröl  $C_{15}H_{24}$  aus *Juniperus communis*, das Cubebaöl (bei  $230^{\circ}$  siedend), das Copaivaöl  $C_{20}H_{32}$  aus Copaivabalsam, bei  $250^{\circ}$  siedend,

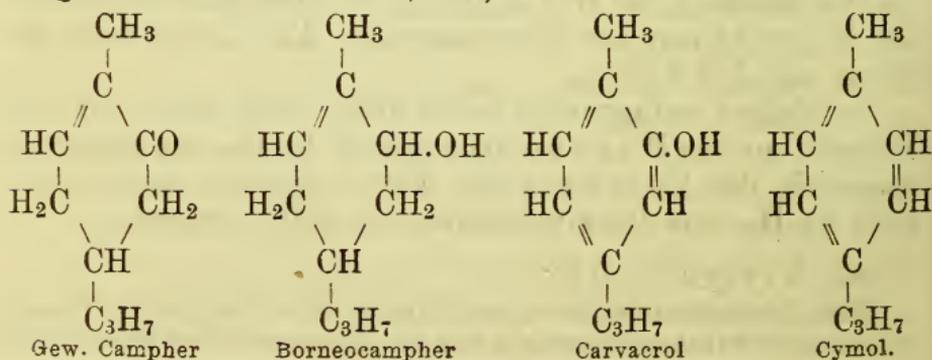
#### Aetherische Oele.

Man bezeichnete unter diesem Namen alle ölartigen (in Wasser unlöslichen) Substanzen, welche aus den Pflanzen durch Destillation

mit Wasser gewonnen wurden und welche meist einen charakteristischen Geruch besitzen. Wegen ihrer Flüchtigkeit nannte man sie im Gegensatz zu den fetten Oelen (S. 442) auch flüchtige Oele. Dieselben bilden jetzt keinen chemischen Begriff mehr, da sie aus den verschiedenartigsten Substanzen, wie Aldehyden, Alkoholen, Phenolen, zusammengesetzten Aethern etc. bestehen. So besteht das Gaultheriaöl aus Salicylsäure-methylester, das Rautenöl aus Methylonylketon, das Thymianöl aus Thymol und Cymol, das Zimmtöl aus Zimmtaldehyd, das Senföl aus Allylisothiocyanat etc. Die meisten enthalten zugleich Terpene, welche man häufig von den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen durch Behandeln mit Kalilauge und Destillation mit Wasser trennen kann. Die aus den Oelen beim Abkühlen sich abscheidenden festen Bestandtheile nannte man Stearoptene, die flüssigen aber Elaeoptene. Die erstern bestehen häufig aus Campherarten.

### Campher.

Unter Campher versteht man sauerstoffhaltige krystallinische Substanzen mit 10 Atomen Kohlenstoff, die sich durch einen eigenthümlichen Geruch charakterisiren. Dieselben stehen in einem nahen Zusammenhang zu den Terpenen  $C_{10}H_{16}$ , mit welchen sie zugleich in den Pflanzen vorkommen, und durch deren Oxydation sie wahrscheinlich gebildet werden. Der gewöhnliche oder Japancampher  $C_{10}H_{16}O$  steht zu dem Borneocampher  $C_{10}H_{18}O$  in der Beziehung eines Ketones zu einem secundären Alkohol (siehe unten). Durch Erhitzen von gew. Campher mit Zinkchlorid oder mit  $P_2S_5$  entsteht Cymol  $C_{10}H_{14}$ , beim Erhitzen mit Jod aber Oxycymol — Carvacrol  $C_{10}H_{13}.OH$  (S. 600). Die Structur der Campher entspricht daher wahrscheinlich folgenden Formeln (Kekulé — vergl. anderseits Ann. 197, 378):



Der gew. oder Japancampher  $C_{10}H_{16}O$  findet sich in allen Theilen des in China und Japan wachsenden Campherbaumes (*Laurus Camphora*), häufig in deutlichen Krystallen abgelagert. Man gewinnt ihn durch Destillation der Holztheile mit Wasser; zur Reinigung wird er nochmals mit Kohle und etwas Kalk in gusseisernen Retorten sublimirt. Künstlich ist der Campher in geringer Menge erhalten worden aus Valerianöl und Salbeiöl (aus dem in ihnen enthaltenen Terpene  $C_{10}H_{16}$ ) durch Oxydation mittelst Salpetersäure, aus Terpentinöl mittelst übermangansaurem Kali, aus Camphen  $C_{10}H_{16}$  (aus Borneol) mittelst Platinmohr oder Chromsäuremischung, und aus Terpenecymol  $C_{10}H_{14}$ .

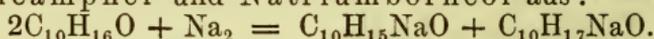
Der Campher bildet eine farblose, durchscheinende Masse von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack. Krystallisirt aus Alkohol und beim Sublimiren in glänzenden Prismen vom sp. Gew. 0,985. Er verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei  $175^{\circ}$  und destillirt bei  $204^{\circ}$ . In Wasser ist er schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und aetherischen Oelen. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wirft man ein Stückchen Campher auf Wasser, so nimmt es eine drehende Bewegung an.

Beim Destilliren über geschmolzenes Zinkchlorid oder mit  $P_2O_5$  zerfällt der Campher in Wasser und Cymol:  $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$ ; zugleich entstehen in beträchtlicher Menge Mesitylen, Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe. Glatte verläuft die Bildung von Cymol beim Destilliren von Campher mit  $P_2S_5$  (S. 515), wobei zugleich das dem Carvacrol entsprechende Thiocymol  $C_{10}H_{13}.SH$  (S. 600) gebildet wird. Beim Erhitzen mit Jod ( $\frac{1}{5}$  Th.) am Rückflusskühler entsteht Carvacrol. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Camphersäure und Camphoronsäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf  $400^{\circ}$  wird Campholsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  (S. 813) gebildet.

Beim Erhitzen von Campher mit Brom auf  $110-120^{\circ}$  entstehen Monobromcampher  $C_{10}H_{15}BrO$  und Dibromcampher  $C_{10}H_{14}Br_2O$ . Beide sind krystallinisch; ersterer schmilzt bei  $76^{\circ}$  und siedet bei  $275^{\circ}$ , letzterer schmilzt bei  $57^{\circ}$  und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen  $285^{\circ}$ . In Chloroform gelöst verbindet sich Campher mit Brom zu dem Dibromide  $C_{10}H_{16}OBr_2$ , welches leicht unter Abgabe von  $HBr$  Monobromcampher bildet.

Bei der Einwirkung von wässriger unterchloriger Säure auf Campher entsteht Monochlorcampher  $C_{10}H_{15}ClO$ , eine krystallinische Masse, die bei  $95^{\circ}$  schmilzt und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge Oxycampher  $C_{10}H_{16}O_2$  bildet; letzterer sublimirt in Nadeln, die bei  $137^{\circ}$  schmelzen. Mit  $PCl_5$  erhitzt bildet der Campher die Chloride  $C_{10}H_{16}Cl_2$  (bei  $70^{\circ}$  schmelzend) und  $C_{10}H_{15}Cl$ , welche unter Abgabe von Chlorwasserstoff leicht in Cymol übergehen. Durch Einwirkung von  $PCl_5$  in der Kälte entsteht ein Dichlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , welches gegen  $155^{\circ}$  schmilzt und durch Einwirkung von Natrium Camphen bildet (S. 808).

Lässt man auf die Lösung von Campher in Toluol Natrium beim Erwärmen einwirken, so scheidet sich ein Gemenge von Natriumcampher und Natriumborneol aus:



Durch Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid wird in ihnen das Natrium durch Alkoholradicale ersetzt; der Aethylcampher  $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$  ist eine bei  $230^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

Lässt man auf die Natriumverbindungen bei  $100^{\circ}$   $CO_2$  einwirken, so entstehen die Natriumsalze der Camphocarbonsäure  $C_{10}H_{15}O.CO_2H(?)$  und der Borneolcarbonsäure; letzteres ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in Borneol und Natriumcarbonat. Behandelt man die Masse mit Wasser, so scheidet sich aus dem aufschwimmenden Toluol Borneol aus, während aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure Camphocarbonsäure gefällt wird. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmilzt bei  $124^{\circ}$  und zersetzt sich leicht in  $CO_2$  und Campher (vgl. Ber. 14, 1405).

Die in den verschiedenen Pflanzen vorkommenden Campher zeigen ähnliche Verschiedenheiten wie die Terpene.

Der in dem Oele von *Matricaria Parthenium* enthaltene Matricaria-Campher ist dem gew. Japancampher sehr ähnlich, lenkt aber die Polarisationssebene nach links ab und bildet mit Salpetersäure oxydirt Linkscamphersäure.

Das Absinthol  $C_{10}H_{16}O$  aus Wermuthöl (von *Artemisia Absinthium*) ist flüssig und siedet bei  $195^{\circ}$ . Mit Salpetersäure oxydirt bildet es nicht Camphersäure, wohl aber mit  $P_2S_5$  Cymol.

Aehnliche flüssige Campher sind auch durch Oxydation einiger Terpene erhalten worden, so aus Muscatnussöl und aus Orangenöl.

Ein polymerer Campher, das Caryophyllin  $C_{20}H_{32}O_2$ , ist in den Gewürznelken enthalten und schmilzt erst über  $300^{\circ}$ .

Borneocampher, Borneol  $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$  findet sich in *Dryobalanops Camphora*, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume. Künstlich entsteht er aus gew. Campher beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (neben Campholsäure) und bei der Einwirkung von Natrium (siehe oben).

Der Borneocampher ist dem Japancampher sehr ähnlich, besitzt einen sehr durchdringenden, campher- und pfefferähnlichen Geruch; schmilzt bei  $198^{\circ}$  und siedet bei  $212^{\circ}$ . Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Durch Salpetersäure wird es zuerst zu Japancampher, sodann zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  zerfällt er in Wasser und flüssiges Borneen  $C_{10}H_{16}$ , welches mit dem im gew. Campheröl (von *laurus camphora*) und im Baldrianöl enthaltenen Terpen identisch zu sein scheint; beim Stehen mit Kalilauge bildet es wieder Borneol.

Gleich den Alkoholen bildet das Borneol beim Erhitzen mit organischen Säuren auf  $100-200^{\circ}$  zusammengesetzte Aether, welche theils fest, theils flüssig sind. Der Salzsäureester  $C_{10}H_{17}Cl$  entsteht aus Borneol beim Erhitzen mit  $PCl_5$  oder mit conc. Salzsäure. Es ist dem HCl-Terpenöl sehr ähnlich, schmilzt aber erst bei  $148^{\circ}$ ; mit alkoholischer Kalilösung auf  $180^{\circ}$  erhitzt bildet er ein festes Camphen  $C_{10}H_{16}$ , welches durch Chromsäuremischung zu Japancampher oxydirt wird.

Isomer mit dem Borneol sind die flüssigen Campher, welche im Geraniumöl (Geraniol), im Cajeputöl, im Corianderöl, im Krappfuselöl etc. enthalten sind. Der im Patchouliöl enthaltene Patchoulicampher  $C_{15}H_{28}O$  ist seiner Formel nach ein Homolog des Borneols. Er krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei  $55^{\circ}$  und destillirt bei  $296^{\circ}$ .

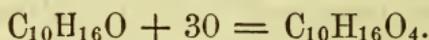
Mentacampher  $C_{10}H_{20}O$ , Menthol, findet sich im Pfeffermünzöl (von *Mentha piperita*) zugleich mit einem Terpen  $C_{10}H_{16}$  und scheidet sich beim Abkühlen in Krystallen aus. Er schmilzt bei  $36^{\circ}$  und siedet bei  $213^{\circ}$ ; lenkt die Polarisationssebene nach links ab. Mit Säuren bildet er zusammengesetzte Aether. Durch  $PCl_3$  oder Salzsäure entsteht ein flüssiges Chlorid  $C_{10}H_{19}Cl$ . Mit  $P_2O_5$  oder Zinkchlorid destillirt bildet er das flüssige Menthen  $C_{10}H_{18}$ , welches bei  $165^{\circ}$  siedet.

Durch Oxydation sind aus den Camphern folgende Säuren erhalten worden, deren Structur noch nicht aufgeklärt ist.

Campholsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  entsteht beim Ueberleiten von Campherdampf über erhitzten Natronkalk, und bei der Einwirkung von Kalium auf die Lösung von Campher in Steinöl.

Sie ist in heissem Wasser nur schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol in Prismen oder Blättern, welche bei  $95^{\circ}$  schmelzen und leicht sublimiren. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Durch Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoron-säure oxydirt. Beim Destilliren mit  $P_2O_5$  zerfällt sie in Wasser,  $CO_2$  und in bei  $135^{\circ}$  siedendes Campholen  $C_9H_{12}$ .

Camphersäure  $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$  entsteht durch längeres Kochen von Japan- oder Borneocampher mit Salpetersäure, wobei direct 3 Atome Sauerstoff fixirt werden:



Aus dem rechtsdrehenden Japancampher entsteht Rechts-camphersäure, aus dem Matricaria-Campher aber Linkscamphersäure; durch Mengen beider Säuren erhält man eine optisch inactive Säure. Nur die erstere ist näher untersucht.

Zur Darstellung der Camphersäure kocht man Campher (150 Gr.) mit 2 Liter Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,37) in einem Glasballon, welcher mit einer eingekitteten aufrechten Glasröhre versehen ist, während 40—60 Stunden bis zum Verschwinden des geschmolzenen Camphers. Die beim Abkühlen ausgeschiedene Camphersäure sammelt man auf einen Trichter mit Asbestpfropfen, wäscht mit kaltem und krystallisirt aus heissem Wasser. Um sie ganz von Campher zu befreien, löst man sie in Kaliumcarbonat und fällt die conc. Lösung mit Salpetersäure (Ann. 163, 323).

Die Camphersäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, schmilzt gegen  $178^{\circ}$  und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Wasser und das Anhydrid. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach sauer und ist zweibasisch. Das Calciumsalz  $C_{10}H_{14}O_4Ca + 8H_2O$  und das Baryumsalz  $C_{10}H_{14}O_4Ba + 3H_2O$ , durch Sättigen der Säure mit Kalk- oder Barytwasser erhalten, sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Beim Erhitzen des Kalksalzes zerfällt es in Calciumcarbonat und *Campherphoron*  $C_9H_{14}O$ . Das Campherphoron (isomer mit dem Phoron aus Aceton, S. 199) ist eine bei  $208^{\circ}$  siedende Flüssigkeit und giebt mit  $P_2O_5$  kein Cymol.

Beim Erhitzen der Camphersäure mit Wasser auf  $150$ — $200^{\circ}$  verwandelt sie sich in zwei inactive Modificationen, die Isocamphersäure und Paracamphersäure. Erstere entsteht auch beim Erhitzen von Camphersäure mit HJ-Säure auf  $180^{\circ}$ , ist in Wasser leichter löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei

113°. Eine dritte isomere Säure — die Cholecamphersäure entsteht durch Oxydation von Cholsäure mittelst Kaliumpermanganat.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Camphersäure in Wasser und Camphersäure-anhydrid  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ , das in glänzenden Nadeln sublimirt. Es schmilzt bei 217°, siedet bei 270° und sublimirt schon bei 130°. Mit Wasser gekocht bildet es wieder Camphersäure.

Beim Erhitzen des Anhydrides oder auch der Camphersäure mit Brom auf 130—150° entsteht Bromcamphersäure-anhydrid  $C_{10}H_{12}BrO_3$  (farblose, bei 215° schmelzende Nadeln), das mit Wasser gekocht die einbasische Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  (Oxycamphersäure-anhydrid, Camphansäure) bildet, welche bei 210° schmilzt und schon gegen 110° sublimirt. Mit Wasser auf 180° erhitzt bildet das Oxyanhydrid einen Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ , welcher bei 120° siedet.

Camphoronsäure  $C_9H_{12}O_5$  findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure. Sie krystallisirt aus Wasser mit  $1H_2O$ , welches sie bei 110° verliert, in feinen Nadeln; schmilzt wasserfrei bei 115° und destillirt unzersetzt. Sie ist eine dreibasische Säure. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Buttersäure.

## Harze.

Die Harze stehen in nahem Zusammenhang mit den Terpenen, indem sie zugleich mit denselben in den Pflanzen (in den sog. Harzgängen) vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft entstehen; die meisten Terpene und aetherischen Oele verharzen an der Luft. Wenn sie dickflüssig sind und noch flüchtige Oele enthalten, nennt man sie Balsame (Terpentine). Mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt, häufig in dem Milchsafte der Pflanzen nur suspendirt, heißen sie Gummi- oder Schleimharze. Die eigentlichen Harze oder Hartharze sind feste amorphe Substanzen, von gelber und brauner Farbe, und zeigen häufig Glasglanz und muscheligen Bruch. In reinem Zustande sind sie farblos, leicht schmelzbar und können krystallisirt werden. Sie lösen sich meist in Alkohol, Aether und aetherischen Oelen; die Lösungen bilden die sog. Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze bilden Gemenge verschiedener Substanzen, welche häufig kaum zu trennen sind. Ihrer

chemischen Natur nach sind die meisten Harze schwache Säuren oder Säureanhydride; sie lösen sich in den Alkalien zu den sog. Harzseifen, welche gleich den gew. Seifen schäumen. Im Unterschied von letztern werden sie aus den Lösungen durch Kochsalz nicht gefällt. Säuren scheiden aus den Lösungen wieder die Harze ab.

Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat bilden die meisten Harze neben Fettsäuren auch Benzolverbindungen, wie Resorcin (aus Galbanum), Phloroglucin (aus Gummigut), Pyrocatechin, Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub bilden einige Harze (Colophonium, Benzoëharz) Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin, Anthracen).

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 805) und bleibt beim Destilliren desselben als geschmolzene Masse zurück (Geigenharz); beim Destilliren mit Wasser hinterbleibt das sog. gekochte Terpentin. Es bildet eine gelblich-braune, durchscheinende Masse und besteht hauptsächlich aus Abietinsäure  $C_{44}H_{64}O_5$  (Sylvinsäure). Man gewinnt dieselbe durch Behandeln von Colophonium mit Alkohol (Ber. 12, 1441); aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sie sich nach Zusatz von etwas Wasser krystallinisch aus. Die Abietinsäure krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei  $139^{\circ}$  schmelzen. Sie ist eine einbasische Säure; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Mit Chromsäurelösung oxydirt bildet sie neben Essigsäure in geringer Menge Trimellithsäure.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Isophtalsäure, Trimellithsäure und Terebinsäure.

Eine der Abietinsäure ähnliche Säure, die Pimarsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  (?) wird aus dem *Galipotharze* (von *Pinus maritima*) gewonnen. Sie schmilzt bei  $149^{\circ}$  und destillirt gegen  $320^{\circ}$  als Sylvinsäure über.

Copaïvaharz. Der durch Einschnitte aus verschiedenen Copaïferaarten gewonnene Copaïvabalsam besteht aus einem Terpen  $C_{20}H_{32}$  und zwei Harzen, aus denen man die Copaïvasäure  $C_{20}H_{30}O_2$  (?) durch Steinöl ausziehen kann. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen.

Benzoëharz, aus den auf Sumatra wachsenden Bäumen *Styrax benzoin*, enthält ausser einem flüchtigen Oele noch Benzoë-

säure (18 %) und drei Harze, von denen das eine ( $\gamma$ ) in Soda-lösung, das andere ( $\alpha$ ) in Aether löslich ist, während das dritte ( $\beta$ ) hinterbleibt.

Guajakharz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien wachsenden Baume. Es findet sich im Handel in harten kugelförmigen Massen von rothbrauner Farbe. Gepulvert färbt es sich an der Luft und durch Chlorwasser grün. Die alkoholische Lösung, Guajaktinctur, wird durch Ozon, salpetrige Säure und andere oxydirende Reagentien dunkelblau gefärbt. Das Guajakharz enthält ausser verschiedenen Harzen, Guajaksäure  $C_6H_8O_3$  (in Wasser löslich) und hauptsächlich Guajakharzsäure  $C_{20}H_{26}O_4$ . Letztere krystallisirt aus Essigsäure in concentrisch gruppirten Nadeln, schmilzt bei  $75-80^\circ$  und zersetzt sich beim Destilliren in Guajacol (S. 602) und Pyroguajacin  $C_{19}H_{22}O_3$ , das in farblosen, bei  $183^\circ$  schmelzenden Krystallen sublimirt. Beim Destilliren des Guajakharzes entsteht neben diesen Produkten noch Kreosol (S. 609).

Copal wird aus verschiedenen Hymenäa-Arten in Indien und Africa gewonnen. Eine gelbbraune durchsichtige Masse von muscheligem Bruch. In Alkohol ist es unlöslich; in Aether quillt es zuerst auf und löst sich dann. Die mit Aether gequollene Masse löst sich auch in Alkohol (Copalfirniss).

Dem Copal ähnlich sind Elemiharz aus *Amyris elemifera*, Animeharz aus *Hymenäa Courbaril*, Sandarac, Olibanum (Weihrauch) aus *Boswellia*-arten, Dammaharz.

Mastix wird in Griechenland aus *Pistacia lentiscus* gewonnen. Gelbliche Körner, die sich in Alkohol nur theilweise lösen.

Gummilack fliesst aus verschiedenen ostindischen Feigenarten in Folge von Insectenstichen aus, und findet sich im Handel als *Stocklack*, *Körnerlack*, und geschmolzen als *Schellack* in braunen durchscheinenden Stücken. Es schmilzt leicht und löst sich leicht in Alkohol, Essigsäure und Alkalien. Die alkalische Lösung wird durch Chlor gebleicht und aus ihr *weisser Schellack* gefällt. Der Schellack dient vielfach zur Bereitung von Firnissen, sowie von Siegellack.

Ein fossiles Harz ist der Bernstein, welcher in Braunkohlenlagern und (ausgewaschen) im Sande der Meeresküste namentlich Ostpreussens, vorkommt. Er bildet harte, glasglänzende Stücke von gelber bis brauner Farbe; sp. Gew. 1,065. Er ist in Alkohol, Aether und Terpentinöl nur theilweise löslich; nach dem Schmelzen (gegen  $280^\circ$ ) aber löst er sich leicht und dient dann zu Firnissen. Der Bernstein besteht aus Bernsteinsäure, einem flüchtigen Oele, und zwei Harzen — einem in Alkohol löslichen und einem unlöslichen. Beim Destilliren gehen die beiden ersteren über und hinterbleiben die veränderten Harze.

Zu den Gummiharzen gehören Gummi-Ammoniacum, Gummigutt, Euphorbium, Galbanum, Gummi Myrrhae, Asa foetida; letzteres stammt von Narthae Asa foetida und besitzt einen lauchartigen Geruch. Es enthält ein schwefelartiges Oel, Ferulasäure (S. 688), Gummi und Harze.

---

Kautschuk, Gummi elasticum, ist der eingetrocknete Milchsaft verschiedener in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen (von Ficus elastica und Siphoniaarten). Beim Verdünnen des Milchsaftes mit Wasser scheidet sich der Kautschuk als gelbliches Gerinnsel ab. Der reine Kautschuk ist farblos, durchscheinend und gummiartig; der käufliche erhält seine schwarze Farbe beim Austrocknen des Saftes am Feuer und durch die Bearbeitung durch heisse Walzen. Man gewinnt ihn rein durch Lösen des käuflichen in Chloroform und Fällen mit Alkohol. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Kautschuk zäh und elastisch, in der Kälte wird er hart. Beim Erhitzen schmilzt er (gegen 120°) und bleibt dann weich und klebrig. Die Elasticität wird durch Vulcanisiren erhöht, welches in der Bearbeitung des Kautschuks mit in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel gelöstem Schwefel besteht, wobei der Kautschuk 2—3% Schwefel aufnimmt — *vulkanisirter Kautschuk*. Bei grösserem Schwefelgehalt wird er hart und hornartig (Ebonit, Vulkanit) und dient dann zur Verfertigung von Kämmen, Elektrisirscheiben und dergl.

In Alkohol und Aether ist der Kautschuk kaum löslich, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Terpentinöl. Der reine Kautschuk enthält keinen Sauerstoff; seine Zusammensetzung entspricht der einfachsten Formel  $C_5H_8$ . Beim Destilliren bildet er verschiedene Kohlenwasserstoffe, namentlich Terpene, wie das bei 171° siedende Kautschin  $C_{10}H_{16}$ .

Dem Kautschuk sehr ähnlich ist die Guttapercha, welche aus dem Milchsaft der in Ostindien wachsenden Isanandra Gutta stammt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie hart und kaum elastisch; bei 100° wird sie weich und plastisch. Durch Vulcanisiren erlangt sie ähnliche Eigenschaften wie der Kautschuk.

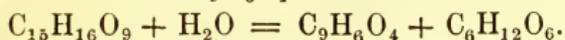
---

## Glycoside.

Als Glycoside bezeichnet man in den Pflanzen sehr verbreitete Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, wie auch durch Einwirkung von Fermenten in Glycosen (meist Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Sie sind daher als aetherartige Verbindungen der Glycosen zu betrachten, entstanden durch Vereinigung derselben mit andern Hydroxylverbindungen (Säuren, Alkoholen, Phenolen, Aldehyden) unter Austritt von Wasser, welches sie bei der Spaltung wieder aufnehmen. Sie finden sich in fast allen Pflanzen, namentlich in der Rinde und in den Wurzeln. Zu ihrer Gewinnung aus den Pflanzen extrahirt man dieselben mit Wasser und fällt mit neutralen essigsaurem Blei die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrirten Lösung werden dann meist durch basisch essigsaures Blei die Glycoside als Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Verschiedene Glycoside, welche meist auch synthetisch erhalten werden können, sind schon im Vorhergehenden bei ihren Spaltungsprodukten beschrieben worden. Es erübrigt hier noch die Beschreibung einiger, deren Spaltungsprodukte weniger erforscht sind.

Aesculin  $C_{15}H_{16}O_9$  findet sich in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum*) und einiger anderer Pflanzen. Es löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  in feinen Nadeln von schwach bitterm Geschmack. Bei  $120-130^\circ$  verliert es das Krystallwasser, schmilzt gegen  $160^\circ$  und zersetzt sich. Die wässerige Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz, welche durch Säuren aufgehoben wird. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm Pentaacetylaesculin  $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$ , bei  $130^\circ$  schmelzende Nadeln. Durch verdünnte Säuren oder durch das Ferment Synaptase zerfällt es in Zucker und Aesculetin  $C_9H_6O_4$ :



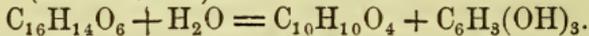
Das Aesculetin findet sich auch fertig gebildet in der Kastanienrinde. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt mit  $1H_2O$  in farblosen feinen Nadeln oder Blättchen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe. Es reducirt alkalische Kupferlösung und färbt Eisenoxydulsalze grün. Mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid bildet es eine Diacetylverbindung

$C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$ . Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt es in Oxalsäure, Ameisensäure und Protocatechusäure.

Isomer mit Aesculin ist das Daphnin  $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$  aus der Rinde von *Daphne alpina*, welches bei  $200^\circ$  schmilzt und durch Säuren in Zucker und Daphnetin  $C_9H_6O_4 + 2H_2O$  gespalten wird.

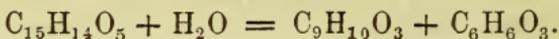
Arbutin  $C_{12}H_{16}O_7$ , Methylarbutin  $C_{13}H_{18}O_7$ . In den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) und im Wintergrün (*Pyrola umbellata*) findet sich ein Glycosid, das in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich ist, durch Eisenchlorid tief blau gefärbt wird und in feinen Nadeln krystallisirt. Dieselben enthalten Krystallwasser ( $\frac{1}{2}$  Mol.), das bei  $120^\circ$  entweicht, und besitzen einen variirenden Schmelzpunkt ( $140-170^\circ$ ). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Emulsin entstehen als Spaltungsproducte Traubenzucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon (S. 605), die beiden letzteren in annähernd gleichen Mengen. Es scheint daher das gew. Arbutin aus einem Gemenge der Glycoside von Hydrochinon und Methylhydrochinon ( $C_{12}H_{16}O_7$  und  $C_{13}H_{18}O_7$ ) zu bestehen. Das Methylarbutin  $C_{13}H_{18}O_7$  ist synthetisch mittelst Methylhydrochinon und Acetochlorhydrose (S. 476) erhalten worden, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei  $168-169^\circ$  (vgl. Ber. 14, 2097 u. 2561).

Hesperidin  $C_{22}H_{26}O_{12}$  findet sich in den unreifen Früchten der Orangen, Citronen, Pomeranzen etc. (Ber. 14, 948), häufig in Spärokrystallen abgelagert. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei  $251^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen mit Säuren wird es in Traubenzucker und Hesperitin  $C_{16}H_{14}O_6$  gespalten. Letzteres bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei  $226^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Hesperitinsäure (S. 688) und Phloroglucin (Ber. 14, 970):



Phloridzin  $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$  findet sich in der Wurzelrinde der Apfel-, Birn- und anderer Fruchtbäume und kann mittelst verdünntem Alkohol ausgezogen werden. Es krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Prismen, schmeckt bitter und schmilzt wasserfrei bei  $108^\circ$ . Die ammoniakalische Lösung des Phloridzins färbt sich an der Luft roth unter Bildung von Phloridzeïn  $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$ , einer rothen amorphen in Wasser leicht löslichen Substanz.

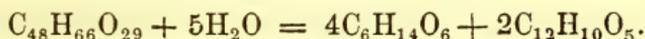
Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt Phloridzin in Traubenzucker und Phloretin  $C_{15}H_{14}O_5$ , welches beim Erkalten sich in farblosen Blättchen ausscheidet. In alkalischer Lösung zersetzt sich das Phloretin in Phloretinsäure (S. 657) und Phloroglucin:



Quercitrin  $C_{36}H_{38}O_{20}$  findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria*, welche unter dem Handelsnamen *Quercitron* zum Gelbfärben dient, und in verschiedenen andern Pflanzen. Zur Darstellung kocht man die Rinde mit Alkohol aus und fällt durch Bleiacetat die Gerbstoffe (Ber. 12, 1180). Das Quercitrin krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln oder Blättchen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in eine Zuckerart (Isodulcit, S. 466) und in Quercetin  $C_{24}H_{16}O_{11}$ , ein in Wasser schwer lösliches gelbes Pulver, das in gelben Nadeln sublimirt. Durch Eisenchlorid werden Quercitrin und Quercetin grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt das Quercetin in Protocatechusäure, Quercetinsäure  $C_{15}H_{10}O_7$  und Quercimerinsäure  $C_8H_6O_5$ .

Dem Quercitrin sehr ähnlich sind Rutin aus *Ruta graveolens*, und Robinin aus Robiniaarten; beide zerfallen durch Säuren in eine Zuckerart und in Quercetin.

Xanthorhamnin  $C_{48}H_{66}O_{29}$ , Rhamnegin, findet sich neben einem harzigen Glycoside in den Gelbbeeren (von Rhamnusarten). Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die 2 Mol. Alkohol enthalten, welcher bei  $120^\circ$  entweicht. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit und Rhamnetin:



Das Rhamnetin  $C_{12}H_{10}O_5 = C_{12}H_8O_3(OH)_2$  scheidet sich in citronengelben feinen Nadeln aus und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zwei H-Atome können in ihm durch Alkyle und Säureradicale ersetzt werden (Ann. 196, 299).

Saponin  $C_{32}H_{54}O_{18}$ , aus der Seifenwurzel (*Saponaria officinalis*) und verschiedenen andern Pflanzen, bildet ein weisses amorphes Pulver, das stark zum Niesen reizt; schmeckt süsslich adstringirend und ist giftig. Die wässrige Lösung schäumt gleich Seifenwasser. Durch Säuren zerfällt es in eine Zuckerart und in Sapogenin  $C_{14}H_{22}O_4$ .

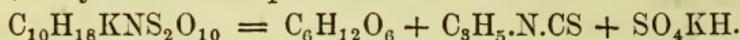
Andere sehr wenig untersuchte Glycoside sind Chinovin aus der Chinarinde, Fraxin aus der Rinde der Esche (*Fraxinus excelsior*), Glycyrrhizin aus der Süssholzwurzel, Caïncin und andere.

Glycoside, deren Spaltungsproducte zur Fettreihe gehören, sind: Convolvulin  $C_{31}H_{50}O_{16}$  aus der Jalappawurzel (von *Convolvulus Schiedeanus*), wird nach dem Kochen derselben mit Wasser durch starken Alkohol ausgezogen. Es bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. In Alkalien löst es sich zu Convolvulinsäure  $C_{31}H_{52}O_{17}$ . Durch Säuren und Emulsin zerfällt es in Traubenzucker und Convolvulinol  $C_{15}H_{24}O_3$ , das mit Alkalien Convolvulinolsäure  $C_{13}H_{26}O_4$  bildet. Letztere ist eine einbasische Ketonsäure und wird durch Salpetersäure zu Ipomsäure

$C_{10}H_{26}O_4 = C_8H_{16}(CO_2H)_2$  oxydirt, welche mit der Sebacinsäure (S. 411) isomer ist.

Jalappin  $C_{34}H_{56}O_{16}$ , aus der Jalappawurzel (von *Convolvulus orizabensis*), ist dem Convolvulin sehr ähnlich und giebt analoge Spaltungproducte.

Myronsäure  $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$  findet sich als Kaliumsalz im schwarzen Senfsamen. Man erhält das Salz durch Ausziehen der mit Alkohol gekochten Samen mit Wasser. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Kochen mit Barytwasser, oder durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Fermentes Myrosin, zerfällt es in Glycose, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat:



Aus der wässerigen Lösung wird durch Silbernitrat ein Silber-salz  $C_4H_5Ag_2NS_2O_4$  gefällt, welches durch Schwefelwasserstoff in Schwefelsilber, Schwefel, Schwefelsäure und Allylcyanid  $C_3H_5.CN$  zersetzt wird. Die freie Myronsäure ist sehr unbeständig.

### Bitterstoffe. Indifferente Substanzen.

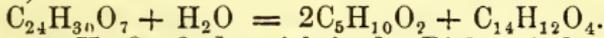
Unter dieser Rubrik fasste man verschiedene in den Pflanzen vorkommende Substanzen zusammen, von wenig ausgeprägtem chemischem Charakter, welche meist von pharmacologischer Bedeutung waren. Dieselben bilden keine chemische Gruppe. Viele dieser Substanzen haben schon ihre Stellung im chemischen System gefunden; andere, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist, sollen hier erwähnt werden.

Aloin  $C_{17}H_{18}O_7$  findet sich in der Aloë, einer braunen harzähnlichen Masse, welche durch Eintrocknen des Saftes verschiedener Aloëarten gewonnen wird. Durch Behandeln mit Wasser entzieht man ihr das Aloin. Das Aloin ist in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Es schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Mit Bromwasser bildet es Tribromaloin  $C_{17}H_{15}Br_3O_7$ , das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Paracumarsäure, beim Erwärmen mit Salpetersäure Aloëtinsäure  $C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$  und Chrysaminsäure (S. 755).

Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure, Orcin und Alorcinsäure  $C_9H_{10}O_3 + H_2O$ , welche wasserfrei bei  $115^\circ$  schmilzt und durch längeres Schmelzen mit KOH in Orcin und Essigsäure gespalten wird.

Athamantin  $C_{24}H_{30}O_7$  wird aus den Wurzeln und Samen von *Athamanta Oreoselinum* durch Extraction mit Aether

gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in feinen Nadeln, die bei  $79^{\circ}$  schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oreoselon  $C_{14}H_{12}O_4$  (bei  $177^{\circ}$  schmelzende Nadeln):



Betulin  $C_{36}H_{60}O_2$  findet sich in der Birkenrinde, aus welcher es nach dem Auskochen mit Wasser durch Extraction mittelst Alkohol gewonnen wird. Es krystallisirt in langen Prismen, die bei  $251^{\circ}$  schmelzen, und sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Cantharidin  $C_{10}H_{12}O_4$  findet sich in den spanischen Fliegen und einigen andern Insecten und wird durch Aether ausgezogen. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen oder Blättchen, löst sich in heissem Alkohol und Aether, schmilzt bei  $218^{\circ}$  und sublimirt schon bei niederer Temperatur. Es zieht auf der Haut Blasen. In Alkalien löst es sich beim Erwärmen zu Salzen der Cantharidinsäure, aus welchen durch Säuren wieder Cantharidin gefällt wird. Durch Erhitzen mit HJ-Säure wird das Cantharidin in die einbasische Cantharsäure  $C_{10}H_{12}O_4$  verwandelt.

Carotin  $C_{18}H_{24}O$  findet sich in den Zellen der gelben Rüben in kleinen Krystallen abgelagert. Krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Würfeln, die bei  $168^{\circ}$  schmelzen.

Peucedanin  $C_{24}H_{24}O_6$ , aus den Wurzeln von Peucedanum officinale, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, die bei  $75^{\circ}$  schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es in Angelicasäure und Oreoselon (s. Athamantin).

Olinin  $C_{14}H_{18}O_5$  aus dem Olivenharze, bildet farblose Nadeln, die bei  $118^{\circ}$  schmelzen. Löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe.

Santonin  $C_{15}H_{18}O_3$  bildet den wirksamen Bestandtheil der Wurmsamen (von Artemisia santonica), aus denen es durch Kochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure gewonnen wird. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Prismen, die bei  $170^{\circ}$  schmelzen. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Santoninsäure  $C_{15}H_{20}O_4$ , aus denen durch Mineralsäuren wieder Santonin gefällt wird. Beim Kochen der Salze mit Barytwasser werden sie in Salze der isomeren Santonsäure  $C_{15}H_{20}O_4$  übergeführt, welche durch Säuren unverändert abgeschieden wird und bei  $161-163^{\circ}$  schmilzt. Das Santonin steht daher zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung wie das Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure (S. 686).

Der in den Kokkelskörnern (von Menispermum Cocculus) enthaltene, Pikrotoxin genannte Bitterstoff, der durch Alkohol ausgezogen wird, in feinen Nadeln krystallisirt und bei  $200^{\circ}$  schmilzt, zerfällt beim Kochen mit Benzol in mehrere Substanzen und scheint daher ein Gemenge derselben darzustellen (vgl. Ber. 14, 539).

An die beschriebenen Substanzen reihen sich einige Farbstoffe, von denen einige den Phtaleinen (S. 733) entsprechend constituirt zu sein scheinen.

Brasilin  $C_{15}H_{14}O_5$  bildet den Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes (Rothholz). Es krystallisirt in kleinen gelben Prismen, die sich in Alkohol mit rothgelber Farbe lösen. In Alkalien löst es sich mit carminrother Farbe. Durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, färbt sich aber wieder an der Luft. Durch Salpetersäure wird es in Trinitroresorcin verwandelt. Beim Destilliren bildet das Brasilin Resorcin.

Durch längere Einwirkung von Alkalien geht das Brasilin in Brasileïn  $C_{16}H_{12}O_5$  über, welches leichter durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Brasilin erhalten wird. Das Brasileïn bildet silberglänzende graue Blättchen und löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Carthamin  $C_{14}H_{16}O_7$  findet sich in den Blumenblättern des Safflors (*Carthamus tinctorius*) und wird denselben nach dem Behandeln mit kaltem Wasser durch verdünnte Sodalösung entzogen. Essigsäure fällt aus der Lösung das Carthamin als dunkelrothes Pulver, welches nach dem Austrocknen grünen Metallglanz zeigt. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe, die jedoch sehr unbeständig ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es Paraoxybenzoësäure und Oxalsäure. Das Carthamin dient zum Rothfärben von Seide und als Schminke.

Chrysin  $C_{15}H_{10}O_4$  findet sich in den Pappelknospen, krystallisirt in glänzenden Tafeln, die bei  $275^\circ$  schmelzen und sublimiren. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. In conc. Salpetersäure löst es sich zu Dinitrochrysin. Mit Kalilauge gekocht bildet es Essigsäure, Benzoësäure und Phloroglucin.

Curcumin  $C_{14}H_{14}O_4$  (vgl. Ber. 14, 487) bildet den Farbstoff der Curcumawurzel. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff und wird am besten der Wurzel durch kochendes Benzol oder  $CS_2$  entzogen. Es bildet orangegelbe Krystalle, die bei  $177^\circ$  schmelzen, und zeigt in Lösungen grüne Fluorescenz. Aus der braunrothen Lösung in Alkalien wird es durch Säuren als gelbes Pulver gefällt. Mit Curcuma getränktes Papier wird durch Alkalien braun gefärbt; Säuren regeneriren die gelbe Färbung. Durch Borsäurelösungen wird das Curcumapapier nach dem Austrocknen orangeroth gefärbt; Säuren verändern die Färbung nicht, durch verdünnte Alkalien aber wird sie blau.

Euxanthinsäure  $C_{19}H_{16}O_{10}$ , Porrissäure, findet sich als Magnesiumsalz in dem Purrée (jaune indien), einem aus Indien und China kommenden gelben Farbstoffe unbekanntem Ursprungs. Zur Gewinnung der Euxanthinsäure digerirt man die Masse mit ver-

dünnter Salzsäure und extrahirt mit Alkohol. Sie ist in heissem Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in glänzenden gelben Prismen. Mit den Alkalien bildet sie krystallinische gelbe Salze. Durch conc. Schwefelsäure zerfällt die Euxanthissäure in eine zuckerähnliche Substanz und in Euxanthon  $C_{13}H_8O_4$ , das in gelben Nadeln sublimirt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet das Euxanthon zuerst Euxanthonensäure  $C_{13}H_{10}O_5$ , sodann Hydrochinon. Durch conc. Salpetersäure entsteht aus dem Euxanthon Trinitroresorcin. Durch Destillation von Euxanthon mit Zinkstaub entsteht ein Körper  $C_{13}H_8O$ , welcher in weissen Schuppen krystallisirt, bei  $99^\circ$  schmilzt und gegen  $310^\circ$  siedet.

Hämatoxylin  $C_{16}H_{14}O_6$  findet sich im Campecheholz (Blauholz) und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Es krystallisirt mit  $3H_2O$  in blassgelben Prismen, schmeckt süßlich und lenkt in Lösungen die Polarisationssebene nach rechts. Mit Acetylchlorid bildet es eine Hexaacetylverbindung  $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_6$ . Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung von Hämatoxylin an der Luft entsteht Hämatein-Ammoniak  $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$ , das sich beim Verdunsten in dunkelvioletten Krystallen abscheidet. Essigsäure scheidet aus der Ammoniumverbindung das freie Hämatein  $C_{16}H_{12}O_6$  aus, als einen rothbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen metallglänzend wird. Es findet sich auch im gegohrenen Campecheholz, kann demselben durch Aether entzogen werden und scheidet sich in metallglänzenden rothen Krystallen ab, die bei  $180^\circ$  goldgelb werden. In Alkalien löst sich das Hämatoxylin mit schön violettblauer Farbe. Durch schweflige Säure und andere Reductionsmittel geht das Hämatein wieder in Hämatoxylin über. Beim Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat oder beim Destilliren entstehen Pyrogallussäure und Resorcin.

Gentisin  $C_{14}H_{10}O_5$ , Gentianasäure, findet sich in der Gentianwurzel (von *Gentiana lutea*) und krystallisirt in gelben Nadeln, die in Wasser nahezu unlöslich, sich in heissem Alkohol leicht lösen. Mit den Alkalien bildet es gelbe Salze, die schon durch Kohlensäure zerlegt werden. In conc. Salpetersäure löst es sich zu der Nitroverbindung  $C_{14}H_8(NO_2)_2O_5$ , die sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst. Mit KOH geschmolzen bildet es Hydrochinoncarbonsäure (S. 660) und Phloroglucin.

Santalin  $C_{15}H_{14}O_5$  aus dem Sandelholz (von *Pterocarpus santalinus*) bildet kleine rothe Krystalle, die in Alkohol und Aether löslich sind. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe; Baryumchlorid giebt einen violetten Niederschlag.

Carminsäure  $C_{17}H_{18}O_{10}$  findet sich in den Blüten von *Monarda didyma* und einiger andern Pflanzen, besonders aber in der Cochenille, einem Insecte (*Coccus cacti*), das auf

verschiedenen Cactusarten lebt. Zur Gewinnung der Carminsäure kocht man Cochenille mit Wasser aus, fällt die Lösung mit neutralem essigsauerm Blei und zerlegt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt die Carminsäure als eine purpurrothe amorphe Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst, nicht aber in Aether. Mit Basen bildet die Carminsäure gefärbte Salze. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in eine nicht gährungsfähige Zuckerart und in Carminroth  $C_{11}H_{12}O_7$  — eine dunkelrothe Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst.

Beim Kochen von Carminsäure mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und sog. Nitrococcussäure  $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$ , welche aus Wasser in grossen glänzenden Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$  zerfällt die Nitrococcussäure in  $CO_2$  und Trinitrokressol; sie ist daher eine Trinitrokresotinsäure (S. 654.)

Die Cochenille dient zum Rothfärben von Seide und Wolle. Aehnliche rothe und blaue Farbstoffe finden sich vielfach in Pflanzenblüthen, aus welchen man sie durch Alkohol ausziehen kann; beim Eindampfen erleiden sie jedoch Zersetzung.

Chlorophyll, Blattgrün, findet sich in allen grünen Theilen der Pflanzen in den Chlorophyllkörnchen, welche aus Wachs, dem grünen Farbstoff und andern Substanzen bestehen. Man gewinnt es durch Extraction der grünen Pflanzentheile mit Aether und nochmaliges Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, in welchem das Chlorophyll leicht löslich ist. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht bekannt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein. In conc. Salzsäure löst sich das Chlorophyll mit grüner Farbe. Ueber das dem Chlorophyll sehr nahe stehende krystallisirbare Chlorophyllan s. Ber. 14, 851.

---

### P e c t i n s t o f f e .

Als Pectinstoffe bezeichnet man im Pflanzenreich weit verbreitete, namentlich in den fleischigen Früchten und in den Wurzeln vorkommende stickstofffreie Substanzen, welche mit Wasser Gallerte bilden. Dieselben sind amorph, sehr wenig characterisirt und schwierig zu fassen, so dass ihre chemische Natur noch

gänzlich unaufgeklärt ist. Sie sollen aus einer, namentlich in den unreifen Früchten vorkommenden Substanz, der Pectose, entstehen, welche in Wasser unlöslich, durch den Einfluss von Fermenten in in Wasser lösliche und unlösliche Pectinstoffe verwandelt wird.

Das gew. sog. Pectin wird am besten aus reifen Birnen gewonnen. Man fällt aus dem Saft mittelst Oxalsäure den Kalk, dann durch Gerbsäure die Eiweissstoffe und fügt Alkohol hinzu, wobei das Pectin sich in langen Fäden oder als Gallerte abscheidet. Nach dem Austrocknen bildet es eine amorphe, geschmacklose Masse, welche sich in Wasser löst und durch Alkohol oder basisches Bleiacetat gefällt wird.

Beim Kochen der wässrigen Lösung verwandelt sich das Pectin in sog. Parapectin, welches durch neutrales Bleiacetat gefällt wird. Beim Kochen von Pectin und Parapectin mit verdünnten Säuren bildet sich Metapectin, das sauer reagirt und durch Baryumchlorid gefällt wird. Alle drei Substanzen sollen ein und dieselbe Zusammensetzung besitzen, welche der einfachsten Formel  $C_4H_6O_4$  entspricht.

Durch Alkalien und durch den Einfluss des Fermentes Pectase, welche aus dem Rübensafte durch Alkohol gefällt werden kann, geht das Pectin in Pectosinsäure  $C_{32}H_{40}H_{28} + 3H_2O$  und dann in Pectinsäure über, welche beim andauernden Kochen mit Wasser zu Parapectinsäure  $C_{24}H_{30}O_{21} \cdot 2H_2O$  wird. Als letztes Umwandlungsproduct der Pectinstoffe soll Metapectinsäure  $C_8H_{10}O_7 + 2H_2O$  auftreten, welche alkalische Kupferlösungen reducirt und durch Alkalien in Ameisensäure und Protocatechusäure gespalten werden soll. Alle diese Substanzen sind nicht genügend characterisirt und ihre Formeln höchst fraglich.

## Gallenstoffe.

Wir erwähnen hier einige in der Galle vorkommende Substanzen und deren Umwandlungsprodukte, deren Constitution noch nicht bekannt ist und die daher noch nicht in das chemische System eingereiht werden konnten. Eine ausführlichere Beschreibung der in den Organismen vorkommenden Substanzengemenge und ihrer gegenseitigen Beziehungen gehört in das Gebiet der physiologischen Chemie.

In der Galle, dem flüssigen Secrete der Leber, welches die Verdauung der Fette bewirkt, finden sich ausser Fetten, Schleimstoffen, Eiweissstoffen, Harnstoff und Cholin noch die

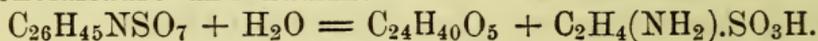
Natriumsalze zweier eigenthümlichen Säuren — der Glycocholsäure und der Taurocholsäure; ferner einige eigenthümliche Gallenfarbstoffe und das Cholesterin.

Zur Gewinnung der Gallensäuren verdampft man frische Ochsen-galle bis fast zur Trockniss, extrahirt den Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol, entfärbt die Lösung mittelst Thierkohle und fügt Aether hinzu. Es scheiden sich dann die Natriumsalze der Glycocholsäure und Taurocholsäure ab, als eine amorphe zähe Masse, welche nach längerem Stehen krystallinisch wird. Man löst die Salze in Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu; nach 24 Stunden scheidet sich die Glycocholsäure krystallinisch aus, während die Taurocholsäure gelöst bleibt (vgl. Journ. pract. Chem. B. 19, 305).

Die Glycocholsäure  $C_{26}H_{43}NO_6$  bildet feine Nadeln, ist in Wasser schwer löslich, aber leicht in Alkohol. Sie reagirt schwach sauer und schmeckt süsslich bitter. Sie ist einbasisch; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und schmecken süss. Fügt man zu Glycocholsäure Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure, so entsteht eine purpurrothe Färbung (Reaction von Pettenkofer).

Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Glycocholsäure in Glycocoll und Cholalsäure (Cholsäure)  $C_{24}H_{40}O_5$  oder  $C_{25}H_{40}O_5$  (Ber. 14, 75). Letztere ist in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in glänzenden Quadrat-octaëdern, die an der Luft verwittern. Mit Zuckerlösung und Schwefelsäure reagirt sie wie die Glycocholsäure. Sie ist eine einbasische Säure; ihr Methyl- und Aethylester, durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung erhalten, sind krystallinische Körper.

Die Taurocholsäure  $C_{26}H_{45}NSO_7$  kann aus der Galle mittelst basischem Bleiacetat gefällt werden, nachdem man die Farbstoffe, Schleim und Glycocholsäure durch neutrales Bleiacetat ausgeschieden hat. Sie bildet feine seideglänzende Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmeckt süsslich bitter. Ihre Alkalisalze schäumen in wässriger Lösung. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Taurocholsäure in Cholalsäure und Taurin:



Die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Faulen der Galle.

Zwei sehr ähnliche Säuren, die Hyoglycocholsäure  $C_{27}H_{43}NO_5$  und die Hyotaurocholsäure  $C_{27}H_{45}NSO_6$  finden

sich in der Schweinegalle. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in Hyocholsäure  $C_{25}H_{40}O_4$  und Glycocoll resp. Taurin. In der Gänsegalle findet sich die sehr ähnliche Chenotaurocholsäure  $C_{29}H_{49}NSO_6$ , welche durch Alkalien in Taurin und Chenocholsäure  $C_{27}H_{44}O_4$  zerfällt.

Beim Kochen der Gallensäuren mit Salpetersäure destilliren mit den Wasserdämpfen verschiedene Fettsäuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure und Caprinsäure über, während im Rückstande Cholaïdinsäure  $C_{16}H_{24}O_7$  und Cholesterinsäure  $C_8H_{10}O_5$  hinterbleiben.

In naher Beziehung zu den Gallensäuren steht die Lithofellinsäure  $C_{20}H_{36}O_4$ , welche zugleich mit Ellagsäure in den persischen Bezoarsteinen (S. 665) vorkommt. Sie kann denselben durch heissen Alkohol entzogen werden, krystallisirt in kurzen Prismen, die bei  $204^\circ$  schmelzen und ist in Wasser unlöslich. Mit Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure gemengt bildet sie gleich der Glycocholsäure eine purpurrothe Lösung.

**Cholesterin**  $C_{26}H_{44}O$  ( $C_{25}H_{42}O$ ) ist im Thierorganismus sehr verbreitet und findet sich ausser in der Galle auch im Blut, im Gehirn, in den Nerven und im Eigelb; ferner auch in vielen Pflanzen namentlich im Samen und in den Keimen. Es scheidet sich zuweilen in der Gallenblase in festen Massen aus und bildet die Gallensteine, denen es durch Alkohol und Aether entzogen werden kann. In den Pflanzen ist es häufig mit den Fetten verwechselt worden, indem die durch Aether ausziehbare und für Fett gehaltene Substanz häufig aus Cholesterin besteht.

Das Cholesterin krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in perlmutterglänzenden Blättern, die in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löslich sind. Es ist geruchlos und geschmacklos und fühlt sich fettig an. Beim Erhitzen verliert es gegen  $100^\circ$  das Krystallwasser, schmilzt bei  $145^\circ$  und destillirt fast unzersetzt gegen  $360^\circ$ . Fügt man zu der Lösung von Cholesterin in Chloroform conc. Schwefelsäure, so färbt sich das Chloroform purpurroth, während die darunter befindliche Schwefelsäure grünlich gelb fluorescirt; verdunstet man die rothe Chloroformlösung in einer Schale, so wird sie blau, dann grün und zuletzt gelb.

Das Cholesterin scheint ein einwerthiger Alkohol  $C_{26}H_{43}.OH$  zu sein; beim Erhitzen mit Fettsäuren auf  $200^\circ$  bildet er Säureaether. Der Benzoësäureester  $C_{26}H_{43}.O.C_7H_5O$  krystallisirt in feinen Nadeln, die gegen  $125^\circ$  schmelzen.

Durch  $\text{PCl}_5$  oder conc. Salzsäure entsteht das Chlorid  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{Cl}$ , das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und mit Ammoniak das Amin  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\cdot\text{NH}_2$  bildet. Mit Brom verbindet sich Cholesterin zu dem krystallinischen Bromid  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{O}_2$ , das bei  $147^\circ$  schmilzt und mit nascirendem Wasserstoff wieder Cholesterin bildet. Durch Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid entsteht aus dem Cholesterin ein krystallinischer Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}$ , der gegen  $80^\circ$  schmilzt und auch aus dem Chlorid durch alkoh. Kalilösung erhalten wird.

Neben Cholesterin findet sich im Wollfette das isomere Isocholesterin  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$  (s. oben), welches aus Aether und Aceton in feinen, bei  $138^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Mit Chloroform und Schwefelsäure giebt es keine Färbung. Man trennt die beiden Cholesterine mittelst ihrer Benzoyl ester.

*Gallenfarbstoffe.* In der Galle finden sich mehrere Farbstoffe, von denen folgende vier besser untersucht sind.

Bilirubin  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  bildet dunkelrothe Prismen, ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es ist eine schwache Säure und löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe. Beim Schütteln der alkalischen Lösung an der Luft entsteht Biliverdin  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ , das durch Salzsäure als grüne Masse gefällt wird.

Bilifuscin  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  bildet eine in Wasser und Chloroform unlösliche, in Alkohol leicht lösliche dunkelgrüne Masse. Biliprasin  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$  ist eine dunkelgrüne schwarze Masse.

Beim Erwärmen dieser Farbstoffe mit Salpetersäure färbt sich die Lösung anfangs grün, dann blau, violett, roth und zuletzt gelb — eine Reaction, welche zur Nachweisung der Galle dient.

---

## Leimsubstanzen. Albuminoide.

Im Thierorganismus weit verbreitet finden sich stickstoffhaltige, meist organisirte Substanzen, welche in Wasser unlöslich, beim längeren Kochen mit Wasser Leim bilden. Einige dieser leimgebenden Substanzen, wie die Knochenknorpel, die Sehnen, das Bindegewebe, die Haut, die Fischblase, bilden Glutin oder gew. Knochenleim und werden Collagene genannt. Andere, wie namentlich die nicht verhärtenden Knorpel, Chondrogene genannt, geben Chondrin oder Knorpelleim.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach gleichen die Leimsubstanzen den Eiweissstoffen; sie enthalten

aber weniger Kohlenstoff und unterscheiden sich namentlich dadurch, dass sie durch Salpetersäure und Ferrocyanium nicht gefällt werden.

Die chemische Formel und das Moleculargewicht der Leimsubstanzen sind nicht bekannt und jedenfalls sehr complicirt. Ihre procentische Zusammensetzung ist folgende:

	C	H	N	O
Glutin	49,3	6,6	18,3	24,5
Chondrin	50,0	6,6	14,4	28,6.

Ausserdem enthalten sie meist etwas Schwefel (gegen 0,52).

Knochenleim oder Glutin (Gelatin) bildet in reinem Zustande, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt, eine feste farblose durchsichtige Masse, ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser quillt er auf und löst sich beim Kochen zu einer klebrigen Flüssigkeit, die zu einer Gallerte erstarrt. Durch andauerndes Kochen mit wenig Salpetersäure, oder durch Zusatz von conc. Essigsäure verliert die Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene nach links. Sie wird durch Bleiacetat, Alaun, Ferrocyanium und die meisten Metallsalze nicht gefällt. Gerbsäure fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen gerbsauren Leim, als einen gelblichen zähen Niederschlag. Auch die leimgebenden Substanzen verbinden sich mit Gerbsäure, entziehen letztere vollständig ihren Lösungen und bilden Leder.

Beim Kochen von Leim mit Schwefelsäure oder Alkalien entstehen neben anderen nicht untersuchten Produkten Glycocol und Leucin. Bei der trockenen Destillation entstehen verschiedene Amine der Fettreihe und der Pyridinreihe. Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure oder mit Chromsäure oxydirt bildet der Leim ähnliche Produkte wie die Eiweissstoffe.

Knorpelleim oder Chondrin, aus den nicht verhärtenden Knorpeln, ist dem Knochenleim sehr ähnlich und unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es aus der wässerigen Lösung durch Alaun, Essigsäure, Bleiacetat und durch Metallsalze gefällt wird; durch Quecksilberchlorid wird es dagegen nicht gefällt, wohl aber das Glutin. Seine Zersetzungsprodukte sind denen des Glutins sehr ähnlich; es

bildet mit Schwefelsäure aber nur Leucin und kein Glycocoll. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es Traubenzucker.

Zwei ähnliche Leimsubstanzen finden sich in der Seide.

Seidenleim oder Sericin  $C_{15}H_{25}N_5O_8$  wird aus der Seide durch Kochen mit Wasser ausgezogen und durch Alkohol als ein weisses amorphes Pulver gefällt. Es quillt mit Wasser auf, löst sich beim Kochen und erstarrt zu einer Gallerte. Durch Bleiessig, Ferrocyankalium und verschiedene Metallsalze wird es aus der Lösung gefällt. Mit Schwefelsäure gekocht bildet es Leucin, Tyrosin und Serin oder Glycerinaminsäure (S. 445).

Fibroïn  $C_{15}H_{23}N_5O_6$  bildet den Hauptbestandtheil der Seide, (gegen 66 Proc.) und hinterbleibt, wenn man Seide bei  $130^\circ$  auskocht und den Rückstand mit Aether und Alkohol auswäscht, als eine weisse glänzende Masse. Es löst sich in conc. Säuren und Alkalien und wird beim Sättigen der Lösungen wieder gefällt. Mit Schwefelsäure gekocht bildet es Leucin, Tyrosin und Glycocoll.

## Eiweissstoffe.

Als Eiweissstoffe, Proteinstoffe oder Albuminate bezeichnet man eine Gruppe eigenthümlicher Verbindungen, welche den wesentlichsten Bestandtheil der thierischen Organismen ausmachen. Sie finden sich ebenfalls in den Pflanzen, namentlich in den Samen, und werden ausschliesslich in ihnen gebildet; als Nahrungsmittel in den Thierorganismus aufgenommen, erleiden sie bei der Assimilation nur geringe Veränderungen.

In ihren Eigenschaften und namentlich ihrer Zusammensetzung nach zeigen sie eine grosse Uebereinstimmung, wie aus folgender Zusammenstellung der durchschnittlichen procentischen Zusammensetzung der 3 wichtigsten Varietäten ersichtlich ist:

	Albumin	Fibrin	Caseïn
Kohlenstoff	53,5	52,7	53,8
Wasserstoff	7,0	6,9	7,2
Stickstoff	15,5	15,4	15,6
Sauerstoff	22,4	23,8	22,5
Schwefel	1,6	1,2	0,9.

Ausserdem enthalten sie eine geringe Menge Phosphor, welche jedoch nur mechanisch als Calciumphosphat beige-mengt zu sein scheint. Wegen des gering ausgeprägten chemischen Charakters der Eiweissstoffe und ihrer leichten Zersetzbarkeit konnten bis jetzt für dieselben keine sicheren Molecularformeln aufgestellt werden; sie scheinen jedoch der von Lieberkühn und Loew für das Albumin angenommenen Formel  $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$  nahe zu kommen.

Einen Einblick in die Constitution der Eiweisskörper gewähren die Spaltungsproducte, in welche sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür, oder mit Barytwasser zerfallen. Es entstehen hierbei wesentlich Amidosäuren der Fettreihe: Leucin, Amidovaleriansäure (S. 360), Asparaginsäure und Glutaminsäure (S. 450), und die aromatischen Amidosäuren: Phenylamidopropionsäure  $C_9H_{11}NO_2$  (S. 646), früher Tyroleucin genannt, und Tyrosin  $C_9H_{11}NO_3$  (S. 658). Alle Eiweissstoffe geben dieselben Spaltungsproducte, nur in relativ verschiedenen Mengen; sie müssen daher als durch Zusammentritt dieser näheren Bestandtheile entstanden betrachtet werden.

Die meisten Albuminate scheinen in einer in Wasser löslichen und in einer unlöslichen Modification vorzukommen. In der löslichen Modification können sie aus Pflanzen- und Thiersäften durch Verdunsten unter  $50^\circ$  erhalten werden und bilden dann eine gummiähnliche, geruch- und geschmacklose neutrale Masse. Ihre wässerigen Lösungen drehen die Polarisationssebene nach links und werden durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, viele Mineralsäuren und Metallsalze gefällt. In der unlöslichen coagulirten Modification finden sie sich in den Organismen meistens in organisirter Form, und bilden ausgetrocknet weisse amorphe Massen. Die meisten lösen sich in verdünnten Mineralsäuren, alle aber in conc. Essigsäure und in Phosphorsäurelösung beim Erwärmen; durch Metaphosphorsäure wird die lösliche Modifikation coagulirt. Aus der verdünnten essigsauren Lösung werden sie durch Ferro- und Ferricyankalium, durch Kaliumplatinocyanür als Verbindungen mit diesen Substanzen gefällt. In conc. Salzsäure lösen sie sich beim Erwärmen; die Lösung färbt sich bei längerem Kochen an der Luft dunkel violettblau. Sie lösen

sich ebenfalls beim Erwärmen in verdünnten Alkalien, unter Bildung von Sulfiden; verdünnte Essigsäure fällt aus diesen Lösungen weisse Niederschläge, welche nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung den ursprünglich gelösten Eiweissstoffen ganz ähnlich sind. Man glaubte früher fälschlich, dass hierbei aus allen Eiweissstoffen ein und dieselbe schwefelfreie Substanz, Proteïn genannt, entstehe, welche man für den Stammkern aller Eiweissstoffe hielt — daher der Name Proteïnstoffe.

Besonders charakteristisch für die Eiweissstoffe sind folgende Reactionen. Erwärmt man sie, fest oder gelöst, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche ein wenig salpetrige Säure enthält (Millonsches Reactiv), so entsteht eine schön violettrothe Färbung (Tyrosin giebt dieselbe Reaction). Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure werden sie gelb gefärbt (Xanthoproteïnsäurereaction). Durch Zusatz von Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure entsteht eine rothe Färbung, welche bei Luftzutritt schön dunkelviolett wird. Beide Reactionen zeigen auch einige andere Substanzen. Ausschliesslich den Eiweissstoffen kommt folgende Reaction zu. Fügt man zu der Lösung in Eisessig conc. Schwefelsäure, so färbt sie sich schön violett und zeigt im Spectrum einen bestimmten Absorptionsstreifen (Adamkiewicz).

Beim Erhitzen der Eiweissstoffe schmelzen sie, blähen sich auf und zersetzen sich unter Entwicklung des Geruches von verbranntem Horn. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen verschiedene flüchtige Basen (Indol, Skatol) und es hinterbleiben im Rückstande Fettsäuren. Bei der Oxydation mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder Kaliumchromat entstehen Fettsäuren und Aldehyde, Benzoësäure und Bittermandelöl, Blausäure und andere Nitrile und flüchtige Basen.

Durch Einwirkung des Magensaftes (oder von Pepsin und Salzsäure) bei 30—40 ° werden die Eiweissstoffe gelöst und in sog. Peptone verwandelt, welche weisse amorphe Massen bilden, sich in Wasser leicht lösen, durch Erhitzen nicht coagulirt und durch die meisten Reagentien (mit Ausnahme von Alkohol) nicht gefällt werden. Dieselben unterscheiden sich ihrer chemischen Natur nach nicht wesentlich von den Eiweissstoffen und geben dieselben Reactionen, namentlich die mit Essig-schwefelsäure (siehe oben). Eigenthümlich ist

ihnen die rothe Färbung, die durch Zusatz von Kupferoxydlösungen und Natronlauge eintritt.

Nach der Art und Weise, aus der löslichen Modification in die unlösliche überzugehen, pflegt man die Eiweissstoffe in folgende drei Hauptgruppen einzutheilen: in Albumine, Fibrine und Caseine. Die Albumine sind in reinem Wasser löslich, coaguliren beim Erhitzen für sich oder nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure und sind dann nicht mehr in verdünnter Kalilauge oder Essigsäure löslich. Das Fibrin gerinnt sogleich nach dem Austritt aus dem Thierorganismus und ist dann dem coagulirten Albumin sehr ähnlich. Die Caseine (Legumine) sind in reinem Zustande in Wasser fast unlöslich, lösen sich aber reichlich in verdünnten Lösungen der Alkalien und der Alkaliphosphate und werden aus diesen Lösungen beim Ansäuern wieder gefällt. Diese Charakterisirung der Eiweissstoffe ist jedoch eine noch schwankende und nicht ausreichende. Man theilt daher auch nach Hoppe-Seyler die Eiweissstoffe in Albumine und Globuline ein; zu den letzteren, welche in Wasser unlöslich, in Kochsalzlösung aber löslich sind, rechnet man das Vitellin, Myosin, die fibrinogenen und fibrinoplastischen Substanzen des Blutes (S. 836) und einige andere. Die Verbindungen der Albuminate mit Alkalien (wie das gelöste Casein) werden als Alkalialbuminate, die Verbindungen mit Säuren als Acidalbumine oder Globuline bezeichnet.

1) **Albumine.** Man unterscheidet unter ihnen folgende Varietäten:

Eieralbumin wird in reinem Zustande erhalten, wenn man das Eiweiss der Vogeleier in Wasser löst, filtrirt, die Lösung mit Bleiessig fällt, den Niederschlag durch Kohlensäure zerlegt und die Lösung unter 60° zur Trockne verdampft. Es bildet eine gelbliche, gummiähnliche Masse, die in Wasser aufquillt und sich löst. Die ganz neutrale Lösung coagulirt bei 72—73°; Säuren erleichtern, Alkalien verzögern die Coagulation. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol und beim Schütteln mit Aether gefällt; conc. Salzsäure giebt einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Salzsäure nur sehr schwierig löst.

Serumalbumin findet sich im Blute, im Chylus und

andern Nährflüssigkeiten. Man erhält es aus dem Blutserum, indem man letzteres mit Wasser verdünnt, durch wenig Essigsäure die andern Eiweissstoffe ausfällt und das concentrirte Filtrat durch Dialyse von den Salzen trennt; oder man fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch Kohlensäure. Es ist dem Eialbumin ganz ähnlich, wird aber nicht durch verdünnte Mineralsäuren oder durch Schütteln mit Aether coagulirt. Conc. Salzsäure fällt einen im Ueberschuss leicht löslichen Niederschlag.

Pflanzenalbumin findet sich in fast allen Pflanzensäften gelöst, namentlich in den Kartoffeln und im Weizenmehl. Es coagulirt beim Erwärmen, ist dem Eialbumin sehr ähnlich, lässt sich aber nicht in reinem uncoagulirtem Zustande abscheiden.

Das sog. Vitellin, welches im Eigelb gelöst enthalten ist, scheint ein Gemenge von Albumin mit Casein zu sein.

2) **Fibrine.** Blutfibrin, Blutfaserstoff, entsteht aus dem Blute. Sobald das Blut aus dem Organismus ausgetreten, gerinnt es in kurzer Zeit und theilt sich in eine farblose Flüssigkeit (Blutserum) und in den Blutkuchen, welcher aus Fibrin besteht und die Blutkörperchen einschliesst. Durch Waschen mit Wasser werden die Blutkörperchen weggeschwemmt und es hinterbleibt reines Fibrin. Leichter erhält man es durch Schlagen des frisch gelassenen Blutes, wobei die Blutkörperchen im Serum bleiben.

Das Fibrin ist nicht fertig gebildet im Blute enthalten, sondern entsteht erst nach dem Austritt des Blutes aus dem Organismus durch Zusammentritt zweier gelöster Eiweissstoffe — der fibrinoplastischen und der fibrinogenen Substanz. Die erstere, auch Paraglobulin genannt, findet sich im Blutserum und kann nach dem Verdünnen desselben mit Wasser durch Essigsäure oder Kohlensäure gefällt werden. Die fibrinogene Substanz findet sich in den Blutkörperchen (aus welchen es beim Gerinnen des Blutes in das Blutplasma transfundirt), im Chylus und in serösen Transsudaten (im Herzbeutelwasser, in der Hydroceleflüssigkeit) und kann aus letzteren auf dieselbe Weise gefällt werden. Beide gefällte Substanzen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnter Chlornatriumlösung. Mengt man diese Lösungen (oder Blutserum und Chylus) so scheidet sich Fibrin aus.

Das Blutfibrin bildet eine graulich weisse, zähe, faserige Masse; nach dem Trocknen ist es hart und spröde. Es ist

in Wasser, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung unlöslich, löst sich aber in Salpeterlösung beim Erwärmen auf 40 °.

Der fibrinogenen und fibrinoplastischen Substanz sehr ähnlich ist das Globulin, welches sich in der Krystalllinse findet; es vermag jedoch nicht Fibrin zu bilden. Die neutrale wässrige Lösung gerinnt gegen 93 °.

Myosin oder Muskelfibrin bildet den Hauptbestandtheil der Muskeln, und scheint in ihnen gelöst enthalten zu sein. Es löst sich in verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung. Die frischen Muskeln bestehen aus 77 % Wasser und 23 % festen Bestandtheilen, von denen vor dem Austrocknen 7% in Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung enthält eine grosse Menge von Substanzen, wie Kreatin, Sarkin, Xanthin, Inosit, Dextrin, Albumin, Fleischmilchsäure, Inosinsäure  $C_{10}H_{14}N_4O_3$  (?) und viele Salze.

Als Syntonin (Parapepton) bezeichnet man das Umwandlungsproduct des Fibrins und aller andern Eiweissstoffe durch conc. Salzsäure. Es löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure und Alkalicarbonaten, ist aber in Kochsalzlösung unlöslich.

Pflanzenfibrin, Glutenfibrin, findet sich im unlöslichen Zustande in den Pflanzen, namentlich in den Getreidekörnern. Rührt man Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig an und knetet es längere Zeit in Wasser, so werden die Stärkekörner und das lösliche Albumin ausgewaschen und es hinterbleibt eine zähe klebrige Masse — Kleber oder Gluten genannt, welche nach Ritthausen aus Glicidin (Pflanzenleim), Mucedin und Glutenfibrin besteht. Das Glutenfibrin löst sich in heissem Alkohol und verdünnten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet das Pflanzenfibrin neben wenig Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure hauptsächlich Glutaminsäure.

Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in eine lösliche Substanz, Diastase genannt, über, welche noch nicht rein erhalten ist und sich durch die Eigenschaft charakterisirt, Stärke in Dextrin und Maltose zu verwandeln.

3) Casein, Käsestoff, findet sich gelöst in der Milch aller Säugethiere und wird durch verdünnte Säuren (Essigsäure) gefällt; der Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Das reine Casein ist in reinem Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in mit wenig Salzsäure oder Alkalien versetztem Wasser. Aus diesen Lösungen wird es beim Neutralisiren wieder gefällt (Phosphate ver-

hindern die Fällung). Es unterscheidet sich vom Albumin durch seine Unfähigkeit beim Erhitzen zu coaguliren; eigenthümlich ist seine Eigenschaft in Berührung mit Lab (Kälbermagen) zu gerinnen.

Fügt man zu Milch einige Tropfen Salzsäure oder Lab, so scheidet sich alles Casein zugleich mit den Fettkügelchen aus (gekäste Milch, Käse); in der Lösung (den Molken) bleiben Milchzucker, Milchsäure und Salze.

Pflanzencasein oder Legumin findet sich hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte und ist dem Casein ganz ähnlich. Es wird aus dem ausgepressten Saft durch Essigsäure und Lab gefällt.

---

Eine eigenthümliche Eiweisssubstanz, das Hämoglobin oder Haematoglobulin, bildet den Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen. Um es zu gewinnen, befreit man Blut durch Schlagen von Fibrin, verdünnt das die Blutkörperchen enthaltende Serum mit dem gleichen Volum Wasser und fügt Alkohol hinzu ( $\frac{1}{2}$  Volum). Nach 24-stündigem Stehen bei gegen  $0^{\circ}$  scheidet sich dann das Hämoglobin in kleinen rhombischen Tetraedern von violettrother Farbe aus. Ueber Schwefelsäure bei gegen  $0^{\circ}$  getrocknet bildet es ein ziegelrothes Pulver. Es löst sich in kaltem Wasser mit rother Farbe und scheidet sich nach Zusatz von Alkohol wieder krystallinisch aus. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht bei gew. Temperatur und wird schmutzig braun.

Die wässrige Lösung von Hämoglobin (oder von Blut) zeigt im Spectrum zwei Absorptionsstreifen, welche zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E (in Gelb und Grün) liegen. Sehr charakteristisch für das Hämoglobin ist seine Eigenschaft, mit einigen Gasen eigenthümliche lose Verbindungen zu bilden. Die sauerstoffhaltige Lösung ist hochroth, die sauerstofffreie aber dunkel (*arterielles* und *venöses* Blut); nur die sauerstoffhaltige zeigt die Absorptionsstreifen. Kohlenoxydgas verdrängt den Sauerstoff, und bildet mit dem Hämoglobin eine Verbindung, welche nach Zusatz von Alkohol sich in bläulichen Krystallen ausscheidet; es erklärt sich hiedurch die schädliche Wirkung des Kohlenoxydgases.

Durch verdünnte Säuren oder Alkalien spaltet sich das sauerstoffhaltige Hämoglobin in zwei Eiweissstoffe, Fettsäuren und den Farbstoff Hämatin, welcher nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver bildet. Das Hämatin enthält 9 % Eisen, und scheint der Formel  $C_{34}H_{34}FeN_4O_5$  zu entsprechen.

Erwärmt man Hämoglobin (oder Blut) mit überschüssiger conc. Essigsäure und Kochsalzlösung, so scheidet sich Hämin in mikroskopischen rhombischen Tafeln von gelbrother Farbe aus. Alkalien zersetzen das Hämin in Chloride und Hämatin. Die Bildung dieser Krystalle dient als empfindliche Reaction zur Nachweisung von Blut.

Zu den Eiweissstoffen gehören auch viele Fermente, wie Emulsin oder Synaptase (S. 620), welches sich in den Mandeln findet, Diastase (S. 471), Myrosin aus den Senfsamen (S. 293).

Ptyalin ist das Ferment des Speichels, durch welches Stärke in Dextrin und Traubenzucker verwandelt wird. Pepsin ist im Magensaft enthalten und besitzt die Eigenschaft, unter Mitwirkung von Salzsäure die unlöslichen Eiweissstoffe zu lösen und in Peptone (S. 834) umzuwandeln.

Mucin bildet den Hauptbestandtheil des thierischen Schleims und wird durch Alkohol und verdünnte Essigsäure gefällt.

Zu den Eiweissstoffen gehören wahrscheinlich auch die Hornsubstanzen der Hörner, Hufe, Nägel, Haare, Federn und der Epidermis. Sie haben nahe dieselbe Zusammensetzung, enthalten aber mehr Schwefel (2—5 Proc.). Sie lösen sich leicht in Alkalien unter Bildung von Sulfiden. Durch Salpetersäure werden sie gelb gefärbt. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bilden sie Leucin und Tyrosin.

### G e h i r n s u b s t a n z e n .

Beim Kochen von Gehirn oder Rückenmark mit Wasser werden Kreatin, Inosit, Milchsäure, Harnsäure und andere Substanzen gelöst. Aus dem Rückstand entzieht Aether Fette, Cholesterin (S. 829), Cerebrin und Lecithin. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich die beiden letztern Substanzen zuerst aus und können durch kalten Aether, in welchem nur Lecithin löslich ist, getrennt werden. Das sog. Protagon scheint ein Gemenge von Cerebrin und Lecithin zu sein (vergl. Ber. 12, 1229).

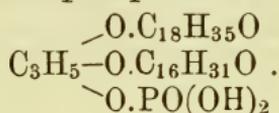
Cerebrin oder Cerebrinsäure ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in Alkohol und Aether nur beim Erwärmen löst. Mit Wasser gekocht, quillt es gleich der Stärke auf. Beim Kochen mit Säuren bildet es neben andern Produkten eine zuckerähnliche Substanz.

Lecithin  $C_{42}H_{84}NPO_9$  (Protagon) ist im Thierorganismus sehr verbreitet und findet sich namentlich im Gehirn, in

den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb, aus welchem letztern es am besten gewonnen wird. Man extrahirt Eigelb mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, verdunstet den Aether, und fügt Alkohol und eine alkoholische Lösung von Platinchlorid hinzu; das ausgeschiedene gelbe-Platindoppelsalz  $(C_{42}H_{83}NPO_3Cl)_2.PtCl_4$  zersetzt man mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat.

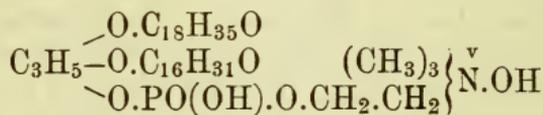
Das Lecithin ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet eine wachähnliche Masse, die in feinen Nadeln krystallisirt. Mit Wasser quillt es auf und bildet eine opalisirende Lösung, aus welcher es durch Kochen mit verschiedenen Alkalisalzen wieder gefällt wird. Aus Eisessig krystallisirt es unverändert. Es bildet mit Basen und Säuren Verbindungen.

Beim Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt das Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure (S. 436), Stearinsäure und Palmitinsäure (Oleïnsäure). Letztere beiden Säuren bilden mit der Glycerinphosphorsäure einen Säureaether:



Das Cholin (S. 323) besitzt die Formel  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{N.OH.} \end{array} \right.$

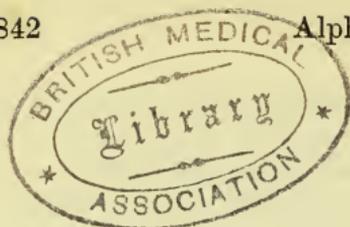
Die Structur des Lecithins kann daher durch die Formel



ausgedrückt werden.

## Berichtigungen.

S. 108	Zeile	9 v. u.	lies	$\overset{ }{\text{CH}_3}$	statt	$\overset{  }{\text{CH}_3}$
„ 129	„	1 v. u.	„	$2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$	„	$2\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{SH}$
„ 143	„	14 v. o.	„	höher	„	niedriger
„ 150	„	6 v. o.	„	$\text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	„	$\text{CO:NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$
„ 187	„	4 v. o.	„	$\text{SO}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$	„	$\text{SO}_4\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5)$
„ 281	„	14 v. u.	„	$\text{AgCN}$	„	$\text{AgCn}$
„ 467	„	19 v. u.	„	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	„	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$
„ „	„	17 v. u.	„	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	„	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$
„ 540	„	22 v. o.	„	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	„	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}$ .
„ 723	„	6 v. o.	„	Paradioxybenzophenon	statt	Paradioxybenzaldehyd.



## Alphabetisches Register.

---

### A.

- Abietinsäure 816.  
 Absinthol 812.  
 Aceconitsäure 454.  
 Acediamin 303.  
 Acenaphten 762.  
 Acenaphtylen 763.  
 Acetal 316.  
 Acetaldehyd 186.  
 Acetamid 256.  
 Acetanilid 542.  
 Acetbernsteinsäure 269.  
 Acetmalonsäure 269.  
 Aceton 197.  
 Acetonbasen 200.  
 Acetonchlorid 85.  
 Acetonitril 296.  
 Acetonsäure 351.  
 Acetonylharnstoff 380.  
 Acetophenon 626.  
 Acetopropionsäure 271.  
 Acetricaballylsäure 270.  
 Acetursäure 358.  
 Acetylen 69, 70.  
 Acetylcarbonsäure 260.  
 Acetylchlorid 241.  
 Acetylcyanid 241.  
 Acetylendicarbonsäure 418.  
 Acetylpropionsäure 271.  
 Acetylsulfid 246.  
 Acetylessigsäure 263, 267.  
 Aconitin 803.  
 Aconitsäure 453.  
 Aconsäure 452.  
 Acridin 789.  
 Acrolein 193.  
 Acrylsäure 231.  
 Acrylaldehyd s. Acrolein.  
 Adipinsäure 409.  
 Aepfelsäure 446.  
 Aesculin 819.  
 Aethenyltricarbonsäure 452.  
 Aethan 51, 56.  
 Aethal 121.  
 Aether einfache 124.  
   „ gemischte 125.  
   „ zusammengesetzte 125, 246.  
   „ anaestheticus 77.  
 Aetherische Oele 809.  
 Aethersäuren 136.  
 Aethionsäure 328.  
 Aethyl s. Diaethyl.  
 Aethylaether 127.  
 Aethylaldehyd 186.  
 Aethylalkohol 112.  
 Aethylamin 153.  
 Aethylen 65.  
 Aethylendiamin 322.  
 Aethylenglycol 312.  
 Aethylenchlorid 84.  
 Aethylenoxyd 314.  
 Aethylenmilchsäure 348.  
 Aethylidenchlorid 84.  
 Aethylidensulfosäuren 328.  
 Aethylidenverbindungen 316.  
 Aethylwasserstoff s. Aethan.  
 Alanin 360.  
 Albuminate 832.  
 Albumin 835.  
 Aldehyde 180, 182, 315, 618.  
 Aldehydammoniak 184, 187.

- Aldehydalkohole 307.  
Aldehydin 780.  
Aldehydinbasen 557.  
Aldehydgrün 720.  
Aldehydsäuren 307.  
Aldol 319.  
Alizarin 750.  
Alizarinblau 752, 790.  
Alkaloide 790.  
Alkoholate 113, 190.  
Alkohole 98, 102, 612.  
Alkyle 32, 51.  
Alkylene 32, 60.  
Alkylhaloide 76, 110.  
Alkarsin 164.  
Allantoïn 420.  
Allantursäure 420.  
Alloxantin 425.  
Alloxan 423.  
Alloxansäure 424.  
Allophansäure 380.  
Allyl s. Diallyl.  
Allylaether 129.  
Allylalkohol 122.  
Allylaldehyd 193.  
Allylcyamid 297.  
Allyljodid 82.  
Allylen 71.  
Allylin 440.  
Allylphenol 623.  
Aloë 822.  
Alorcinsäure 822.  
Aloïn 822.  
Alphatoluylsäure 644.  
Aluminiumaethyl 176.  
Amalinsäure 425.  
Amarin 621.  
Ameisensäure 208.  
Amidchloride 252.  
Amide 252, 353, 528.  
Amidine 304, 552.  
Amidoazobenzol 571.  
Amidosäuren 354.  
Amidoglutarsäure 450.  
Amine 148, 321.  
Aminsäuren 354, 391.  
Ammelid 303.  
Ammelin 303.  
Ammoniumbasen 149, 155.  
Amygdalin 620.  
Amygdalinsäure 620.  
Amylalkohole 117.  
Amylwasserstoff s. Pentan.  
Amylene 67.  
Amylenhydrat 120.  
Amylum 482.  
Ananasöl 250.  
Anethol 623, 690.  
Angelicasäure 234.  
Anhydride der Säuren 243, 335, 389.  
Anhydrobasen 556, 594.  
Anilin 532.  
Anilide 537, 541.  
Anilinfarbstoffe 727.  
Anilingelb 571.  
Anilinschwarz 728.  
Anilsäure = Nitrosalicylsäure.  
Anisaldehyd 623.  
Anisalkohol 617.  
Anisoïn 739.  
Anisöl 623.  
Anisol 586.  
Anissäure 654.  
Anol 623.  
Antimonbasen 166.  
Anthracen 743, 745.  
Anthrachinon 747.  
Anthrachinolin 753.  
Anthrachryson 756.  
Anthraflavinsäure 753.  
Anthranol 747.  
Anthrarufin 754.  
Anthranilsäure 640.  
Anthrapurpurin 755.  
Apfelöl 251.  
Apocinchen 799.  
Apomorphin 796.  
Apophyllensäure 797.  
Aposorbinsäure 464.  
Arabin 484.  
Arabinose 478.

Arachinsäure 227.  
 Arbutin 820.  
 Arsine 161.  
 Arsinsäuren 147, 165.  
 Asparagin 449.  
 Asparaginsäure 448.  
 Asphalt 59.  
 Athamantin 822.  
 Atropasäure 683.  
 Atrolactinsäure 657.  
 Atropin 801.  
 Aurantia 541.  
 Aurin 729.  
 Azalain 725.  
 Azelainsäure 410.  
 Azoconydrin 792.  
 Azoamidoverbindungen 567.  
 Azodiphenylblau 572.  
 Azophenylene 701.  
 Azoverbindungen 566.  
 Azoxybenzol 570.  
 Azulin 730.  
 Azulmsäure 275.

**B.**

Baldriansäure = Valeriansäure.  
 Balsame 815.  
 Barbitursäure 421.  
 Bassorin 485.  
 Behenolsäure 240.  
 Behensäure 207.  
 Benzalchlorid 522.  
 Benzaldehyd 619.  
 Benzalviolett 719.  
 Benzamid 635.  
 Benzaurin 729.  
 Benzhydrol 712.  
 Benzhydrylbenzoësäure 715.  
 Benzidin 700.  
 Benzil 740.  
 Benzilsäure 713.  
 Benzoëharz 634, 816.  
 Benzoësäure 633.  
 Benzoïn 738.  
 Benzoanilin 712.  
 Benzol 495, 509.

Benzolsulfosäure 577.  
 Benzonitril 628.  
 Benzophenon 712.  
 Benzoylbenzoësäure 715.  
 Benzoylcarbinol 616.  
 Benzoylcarbonsäure 649.  
 Benzoylchlorid 635.  
 Benzoylglycolsäure 636.  
 Benzpinakon 741.  
 Benzylalkohol 613.  
 Benzylamine 614.  
 Benzylbenzoësäure 715.  
 Benzylchlorid 521.  
 Benzylcyanid 629.  
 Benzylsulfid 614.  
 Benzyltoluol 714.  
 Berberin 802.  
 Berberonsäure 783.  
 Bernstein 817.  
 Bernsteinsäuren 400.  
 Betaïn 324.  
 Betaorcin 608.  
 Betulin 823.  
 Bezoare 829.  
 Biblicher Scharlach 569.  
 Bilifuscin 830.  
 Biliprasin 830.  
 Bilineurin = Cholin.  
 Birnöl 250.  
 Bittermandelöl 619.  
 Bitterstoffe 822.  
 Biuret 380.  
 Blausäure 276.  
 Bleiaethyle 179.  
 Bleizucker 213.  
 Bleiessig 213.  
 Borneen 813.  
 Borneol 812.  
 Boraethyle 167.  
 Brasilin 824.  
 Brassidinsäure 237.  
 Brassinsäure 237.  
 Brassylsäure 411.  
 Brechweinstein 458.  
 Brechnüsse 800.  
 Brenz s. auch Pyro.

Brenzschleimsäure 489.  
 Brenzterebinsäure 235.  
 Brenztraubensäure 260.  
 Brenzweinsäure 407.  
 Bromacetol 86.  
 Bromal 190.  
 Bromoform 87.  
 Brompikrin 98.  
 Brucin 800.  
 Butalanin 360.  
 Butane 56.  
 Buttersäuren 219.  
 Butylactinsäure 350.  
 Butylalkohole 115.  
 Butylchloral 191.  
 Butylwasserstoff s. Butan.  
 Butylene 66.  
 Butyron 201.  
 Butyrolacton 350.

## C.

Caffein 430.  
 Camillenöl 234.  
 Camphene 808.  
 Campher 810.  
 Camphersäure 814.  
 Camphol = Borneol.  
 Campholsäure 813.  
 Camphoronsäure 815.  
 Cantharidin 823.  
 Caprinsäure 226.  
 Caprolacton 352.  
 Capron 202.  
 Capronaldehyd 192.  
 Capronsäure 224.  
 Caproylalkohol 120.  
 Caprylalkohol s. Octylalkohol.  
 Caprylsäure 224.  
 Caramel 480.  
 Carbamide 373, 418.  
 Carbaminsäure 369.  
 Carbanil 545.  
 Carbanilid 544.  
 Carbanilsäure 545.  
 Carbazol 700.  
 Carbimid 283, 370.

Carbinol 103, 721.  
 Carbodiimid 301.  
 Carbodiphenylimid 552.  
 Carbolsäure 585.  
 Carbopyrrolsäure 493.  
 Carbopyrotritarsäure 270.  
 Carboxytartronsäure 461.  
 Carbostyryl 683, 788.  
 Carbothialdin 371.  
 Carboxyl 100.  
 Carbylamine 300.  
 Carbylsulfat 328.  
 Carminsäure 825.  
 Carnin 429.  
 Carotin 823.  
 Carthamin 824.  
 Carvacrol 600.  
 Carven 809.  
 Carvol 600.  
 Caryophyllin 812.  
 Casein 837.  
 Cassiaöl 679.  
 Catechin 602, 667.  
 Catechugerbsäure 667.  
 Cedrilet 702.  
 Cellulose 485.  
 Cerebrin 839.  
 Ceroten 68.  
 Cerotin 121.  
 Cerotinsäure 228.  
 Cerylalkohol 121.  
 Ceten 68.  
 Cetylalkohol 121.  
 Chelidonsäure 454.  
 Chenocholsäure 829.  
 Chinasäure 668.  
 Chinagerbsäure 668.  
 Chinhydrin 607.  
 Chinidin 797.  
 Chinin 797.  
 Chininsäure 787.  
 Chinizarin 753.  
 Chinoïdin 799.  
 Chinolin 785.  
 Chinolinsäure 781.  
 Chinone 601, 605.

- Chinovin 821.  
 Chloracetol 85.  
 Chloralide 347.  
 Chloral 189.  
 Chlorameisensäure 362.  
 Chloranil 606.  
 Chloranilsäure 606.  
 Chlorhydrine 310, 436.  
 Chlorkohlensäure 362.  
 Chlorkohlenstoff 89.  
 Chlorobenzil 740.  
 Chlormuconsäure 417.  
 Chloroform 87.  
 Chlorobenzol 522.  
 Chloroxalsäureester 394.  
 Chlorophyll 826.  
 Chlorpikrin 98.  
 Cholesterin 829.  
 Cholestrophan 419.  
 Cholin 323.  
 Cholalsäure 828.  
 Chondrin 831.  
 Chromsäuremischung 197, 630.  
 Chrysammensäure 755.  
 Chrysanilin 727.  
 Chrysanissäure 641.  
 Chrysazin 754.  
 Chrysazol 747.  
 Chrysen 774.  
 Chrysin 824.  
 Chrysolin 735.  
 Chrysochinon 774.  
 Chrysoïdin 568, 571.  
 Chrysophansäure 757.  
 Cinchoninsäure 787.  
 Cinchen 798.  
 Cinchomeronsäure 781.  
 Cinnamon 682.  
 Cinnamol 677.  
 Cinnamylalkohol 679.  
 Cinchonidin 799.  
 Cinchonin 798.  
 Citraconsäure 416.  
 Citramalsäure 450.  
 Citren 809.  
 Citronensäure 461.  
 Cocaïn 804.  
 Cochenille 825.  
 Codeïn 796.  
 Cöruleïn 736.  
 Cörulignon 702.  
 Colchicin 803.  
 Collidin 780.  
 Collodium 486.  
 Colophonium 816.  
 Comensäure 455.  
 Conchidin = Chinidin.  
 Coniferin 624.  
 Coniin 792.  
 Convolvulin 821.  
 Condensation 64, 185, 199, 556.  
 Conydrin 793.  
 Conylen 793.  
 Copaïvaöl 809.  
 Copaïvasäure 816.  
 Copal 817.  
 Corallin 729.  
 Corindin 777.  
 Cotarnin 797.  
 Crotaconsäure 417.  
 Crotonaldehyd 193.  
 Crotonchloral 191.  
 Crotonöl 235.  
 Crotonsäuren 232.  
 Crotonylen 72.  
 Crotonylalkohol 123.  
 Cryptidin 784.  
 Cubebaöl 809.  
 Cumarin 685, 687.  
 Cumarsäure 686.  
 Cuminaldehyd 621.  
 Cuminalkohol 615.  
 Cuminol = Cuminaldehyd.  
 Cuminsäure 648.  
 Cuminoïn 739.  
 Cumol 513.  
 Cumylsäure s. Durylsäure.  
 Curcumin 824.  
 Cyamelid 283.  
 Cyan 275.  
 Cyanin 786.  
 Cyanaethyl 296.

Cyanaetholine 286.  
 Cyanchlorid 278.  
 Cyananilid 551.  
 Cyanameisensäure 258.  
 Cyanessigsäure 258.  
 Cyanamid 301.  
 Cyankohlensäure 362.  
 Cyanmetalle 280.  
 Cyansäure 283.  
 Cyansäureester 286.  
 Cyanursäure 285.  
 Cyanursäureester 288.  
 Cyanwasserstoff 276, 296.  
 Cymole 514.

**D.**

Dambose 478.  
 Dambonit 478.  
 Dammarharz 817.  
 Daphnin 820.  
 Daturin = Atropin.  
 Dehydroschleimsäure 491.  
 Dehydracetsäure 267.  
 Desoxalsäure 464.  
 Desoxybenzoïn 739.  
 Dextrin 484.  
 Dextronsäure 467.  
 Dextrose 474.  
 Diacetamid 256.  
 Diacetamin 200.  
 Diacetsäure s. Acetylessigsäure.  
 Diallyl 72.  
 Daldin 319.  
 Dialuramid 422.  
 Diamine 321, 556.  
 Dialursäure 423.  
 Diastase 471.  
 Diaterebinsäure 451.  
 Diaterpenylsäure 451.  
 Diazoamidobenzol 564.  
 Diazoverbindungen 557.  
 Dibenzoyl 740.  
 Dibenzyl 736.  
 Dichlorhydrine 437.  
 Digallussäure 666.  
 Diglycolsäure 340.

Dicyan 275.  
 Dicyanamid 302.  
 Diglycolaminsäure 359.  
 Diisatogen 679.  
 Diketone 243.  
 Dilitursäure 422.  
 Dimethyl 56.  
 Dimethylanilin 538.  
 Dinaphtyl 762.  
 Dioxindol 693.  
 Dioxyresisten 775.  
 Diphenole 701.  
 Diphensäure 703.  
 Diphenyl 699.  
 Diphenylamin 540.  
 Diphenylaminblau 727.  
 Diphenylacetylen 737.  
 Diphenylaethylen 713, 737.  
 Diphenylaethan 712.  
 Diphenylbenzol 706.  
 Diphenylenketon 704.  
 Diphenylessigsäure 713.  
 Diphenylglycolsäure 713.  
 Diphenylimid 700.  
 Diphenylin 700.  
 Diphenylketon 712.  
 Diphenylmethan 711.  
 Diphenylol 701.  
 Dipropargyl 73.  
 Disulfoxyde 576.  
 Ditolylmethan 716.  
 Ditolyl 706.  
 Diureide 425.  
 Duboisin 802.  
 Dulcit 466.  
 Durol 514.  
 Durylsäure 648.  
 Dynamit 436.

**E.**

Ecgonin 804.  
 Eichengerbsäure 667.  
 Eiweissstoffe 832.  
 Elaïdinsäure 237.

Elaïnsäure = Oelsäure.  
 Elayl = Aethylen.  
 Elemiharz 817.  
 Ellagsäure 665.  
 Emetin 803.  
 Emodin 757.  
 Emulsin 620.  
 Eosin 735.  
 Epichlorhydrin 438.  
 Epihydrinalkohol 439.  
 Epihydrinsäure 440.  
 Erucasäure 237.  
 Erythrin 663.  
 Erythrit 455.  
 Erythritsäure 456.  
 Erythroglucin = Erythrit.  
 Erythrooxyanthrachinon 750.  
 Eserin 804.  
 Essigsäure 211.  
 Essigsäure-ester 249.  
 Essigsäure-anhydrid 245.  
 Ester 125, 136, 246.  
 Eucalyn 478.  
 Eucalypten 809.  
 Euchron 676.  
 Eugenol 625, 689.  
 Eugensäure 689.  
 Eupittonsäure 730.  
 Euthiochronsäure 605.  
 Euxanthinsäure 824.  
 Everninsäure 664.  
 Evonymit = Dulcit.

**F.**

Fermente 471.  
 Ferulasäure 688.  
 Fette 236, 442.  
 Fettsäuren 207.  
 Fibrin 836.  
 Fibroïn 832.  
 Fichtelit 775.  
 Filixsäure 611.  
 Flavewanwasserstoff 276.  
 Flavopurpurin 757.  
 Fleischmilchsäure 347.

Fluoranthen 773.  
 Fluorenalkohol 705.  
 Fluoren 705.  
 Fluorescin 735.  
 Formal 312.  
 Formaldehyd 186.  
 Formamid 255.  
 Formanilid 542.  
 Formonitril 296.  
 Formyltricarbonsäure 452.  
 Frangulinsäure 753.  
 Fraxin 821.  
 Fruchtesenzen 249.  
 Fruchtzucker 476.  
 Fuchsin 724.  
 Fulminursäure 299.  
 Fumarsäure 413.  
 Furfuran 487.  
 Furfurol 488.  
 Furoïn 489.  
 Furonsäure 489.  
 Fuselöl 112, 118.

**G.**

Gährung 471.  
 Gäidinsäure 236.  
 Galactose 477.  
 Gallenstoffe 827.  
 Galleïn 735.  
 Gallusgerbsäure 666.  
 Gallussäure 664.  
 Garancin 751.  
 Gaultheriaöl 651.  
 Gentisin 825.  
 Gentisinaldehyd 624.  
 Gentisinsäure 660.  
 Gerbsäuren 666.  
 Globulin 835.  
 Glucosäure 467.  
 Glutaminsäure 450.  
 Glutarsäure 407.  
 Gluten 837.  
 Glutin 831.  
 Glycerin 434.

- Glycerinaether 441.  
 Glycerylchlorid 89.  
 Glycerinaminsäure 445.  
 Glyceride 441.  
 Glycerinsäure 444.  
 Glycidsäure 440.  
 Glycidverbindungen 438, 439.  
 Glycin s. Glycocoll.  
 Glycocholsäure 828.  
 Glycocoll 357.  
 Glycocyamin 384.  
 Glycogen 484.  
 Glycole 308.  
 Glycolid 340.  
 Glycolsäure 338.  
 Glycoluril 421.  
 Glycolursäure 378.  
 Glycolylharnstoff 378.  
 Glycolylaldehyd 315.  
 Glycose 469, 474.  
 Glycoside 474, 819.  
 Glycosin 341.  
 Glycyrrhizin 821.  
 Glyoxalylharnstoff 420.  
 Glyoxal 341.  
 Glyoxalin 341.  
 Glyoxylsäure 342, 444.  
 Grubengas 55.  
 Grünspan 213.  
 Guajak 817.  
 Guajacol 602.  
 Guanamine 306.  
 Guanidine 305, 384, 551.  
 Guanin 428.  
 Guano 427.  
 Gummiharze 817.  
 Gummisäure 484.  
 Gummilack 817.  
 Guttapercha 818.
- H.**
- Hämatein 825.  
 Hämatin 838.  
 Hämatoglobulin 839.  
 Hämatoxylin 825.  
 Hämin 839.  
 Hämoglobin 838.  
 Haloidanhydride 205, 240.  
 Haloidester 137, 310.  
 Harmalin 803.  
 Harnsäure 426.  
 Harnstoff 373.  
 „, zusammengesetzte 375, 544.  
 Harze 815.  
 Helicin 617.  
 Hemimellithsäure 674.  
 Hemipinsäure 673.  
 Heptane 57.  
 Heptylalkohole 121.  
 Heptylsäuren 224.  
 Heracleumöl 219.  
 Herapathit 798.  
 Hesperiden 809.  
 Hesperitinsäure 688.  
 Hexane 57.  
 Hexoylen 72.  
 Hexylalkohole 120.  
 Hexylsäuren 223.  
 Hippursäure 636.  
 Holzgeist 110.  
 Holztheer 582.  
 Homopyrocatechin 609.  
 Honigstein 675.  
 Hyänasäure 207.  
 Hydantoïn 378.  
 Hydantoïnsäure 378.  
 Hydracrylsäure 348.  
 Hydramine 323.  
 Hydranthranol 747.  
 Hydratropasäure 647.  
 Hydrazine 156, 572.  
 Hydrazobenzol 570.  
 Hydrindinsäure 693.  
 Hydrobenzamid 620.  
 Hydrobenzoïn 738.  
 Hydrocarbostyryl 647, 788.  
 Hydrochinon 604.  
 Hydrocinnamid 680.  
 Hydrocumarsäure 656.  
 Hydroferulasäure 664.  
 Hydrokaffeesäure 664.

Hydromuconsäure 417.  
 Hydrophloron 610.  
 Hydrosorbinsäure 239.  
 Hydroumbellsäure 663.  
 Hydrozimmtsäure 646.  
 Hydurilsäure 426.  
 Hyocholsäure 829.  
 Hyoscin 802.  
 Hyoscyamin 802.  
 Hypogäasäure 236.  
 Hypoxanthin = Sarkin.

**I.**

Jalappin 822.  
 Jervin 801.  
 Idrialin 775.  
 Idryl 773.  
 Imidbasen 154.  
 Imidchloride 252.  
 Imide 368, 391.  
 Imperatorin = Peucedanin.  
 Indican 696.  
 Indigo 695, 696.  
 Indin 697.  
 Indigocarmin 698.  
 Indigopurpurin 695.  
 Indigotin 696.  
 Indoïn 685.  
 Indol 691.  
 Indolin 692.  
 Indophenin 695.  
 Indoxyl 693.  
 Induline 569.  
 Inosinsäure 837.  
 Inosit 478.  
 Invertzucker 476.  
 Inulin 483.  
 Jodgrün 726.  
 Jodoform 88.  
 Ipomsäure 821.  
 Iridolin 784.  
 Isaethionsäure 326.  
 Isatin 694.  
 Isatinsäure 649.  
 Isatogensäure 685.

Isatropasäure 684.  
 Isatyd 695.  
 Isobernsteinsäure 406.  
 Isobuttersäure 221.  
 Isocyanide 300.  
 Isocyanensäure 283, 286.  
 Isocyanursäure 284, 288.  
 Isoferulasäure 688.  
 Isoindol 627.  
 Isonitrile 300.  
 Isodulcit 466.  
 Isophtalsäure 670.  
 Isopropylalkohol 114.  
 Isopropyljodid 79.  
 Isopurpursäure 594.  
 Isorecin 609.  
 Isothioacetamide 255.  
 Isothiocyansäure 289, 292.  
 Isothioharnstoffe 383, 549.  
 Isuret 303, 375.  
 Itaconsäure 417.  
 Itamalsäure 450.

**K.**

Kaffeesäure 688.  
 Kaffeegerbsäure 667.  
 Kakodylverbindungen 163.  
 Kautschuk 818.  
 Keratin = Hornstoff.  
 Kerosin 59.  
 Ketine 199.  
 Ketone 180, 194, 625, 709.  
 Ketonalkohole 259, 616.  
 Ketonsäuren 260, 649.  
 Ketol 692.  
 Kleesalz 393.  
 Kinogerbsäure 667.  
 Knallquecksilber 293.  
 Knoblauchöl 133.  
 Kohlenhydrate 469.  
 Kohlensäure 328, 361.  
 Korksäure 410.  
 Krapp 750.  
 Kreatin 385.  
 Kreatinin 386.

Kreosol 609.  
 Kreosot 582, 609.  
 Kresole 597.  
 Kümmelöl 600.  
 Kresotinsäuren 654.  
 Kyanaethin 297.  
 Kyanconiin 297.  
 Kyanmethin 296.

**L**

Lackmus 608.  
 Lactamid 353,  
 Lactid 346, 336.  
 Lactimid 354.  
 Lactone 337.  
 Lactonsäure 467.  
 Lactose 477, 480.  
 Lactursäure 379.  
 Lactylharnstoff 379.  
 Laevulinsäure 271.  
 Laevulose 476.  
 Laurinsäure 226.  
 Lecanorsäure 663.  
 Lecithin 323, 840.  
 Legumin 838.  
 Leim 831.  
 Leimzucker = Glycocol.  
 Leiocom 484.  
 Leinölsäure 237.  
 Lepargylsäure 410.  
 Lepidin 788.  
 Leucin 360.  
 Leucinsäure 352.  
 Leucolin 784.  
 Leucotursäure 425.  
 Leucaurin 729.  
 Leukanilin 723.  
 Leukomalachitgrün 719.  
 Leukorosolsäure 730.  
 Levulin s. Lävulin.  
 Lichenin 483.  
 Lignose 485.  
 Ligroin 59.  
 Lithofellinsäure 829.  
 Lophin 621.

Luteolin 662.  
 Lutidin 780.

**M.**

Maclurin 667.  
 Magdalaroth 765.  
 Malachitgrün 720.  
 Malamid 448.  
 Maleinsäure 414.  
 Malonsäure 397.  
 Malonylharnstoff 421.  
 Maltose 481.  
 Mandelsäure 655.  
 Mannid 465.  
 Mannit 465.  
 Mannitan 465.  
 Mannitsäure 467.  
 Margarinsäure 227.  
 Mastix 817.  
 Mauvanilin 572.  
 Mauvein 727.  
 Meconin 673.  
 Meconsäure 454.  
 Melamin 303.  
 Melampyrin = Dulcit.  
 Melanilin 551.  
 Melen 68.  
 Melicitose 481.  
 Melilotsäure 656.  
 Melissinsäure 228.  
 Melissylalkohol 122.  
 Melitose 481.  
 Mellimid 676.  
 Mellithsäure 675.  
 Mellophansäure 675.  
 Menthen 813.  
 Menthol 813.  
 Mercaptane 129.  
 Mercaptide 131.  
 Mercuraethyle 174.  
 Mesaconsäure 417.  
 Mesidin 555.  
 Mesidinsäure 671.  
 Mesitylen 512.

Mesitylsäure 645.  
 Mesityloxyd 199.  
 Mesoxalsäure 398.  
 Mesoxalylharnstoff 423.  
 Mesoweinsäure 461.  
 Metaldehyd 188.  
 Metallorganische Verbind. 169.  
 Methacrylsäure 234.  
 Methan 55.  
 Methionsäure 325.  
 Methenyldiamin 303.  
 Methylaether 127.  
 Methylal 312.  
 Methylaldehyd 186.  
 Methylalkohol 110.  
 Methylamin 152.  
 Methylenblau 728.  
 Methylchinolinsäure 783.  
 Methylchlorid 76.  
 Methylen 64.  
 Methylenchlorid 83.  
 Methylgrün 727.  
 Methylviolett 727.  
 Methylenverbindungen 312, 325.  
 Milchsäuren 343, 347.  
 Milchzucker 480.  
 Mirbanöl 524.  
 Morin 667.  
 Morindin 750.  
 Moringagerbsäure 667.  
 Morphin 795.  
 Mucobromsäure 490.  
 Muconsäure 452.  
 Murexan 422.  
 Murexid 426.  
 Muscatbutter 226.  
 Mycose 481.  
 Myosin 837.  
 Myricylalkohol 122.  
 Myristinsäure 226.  
 Myronsäure 293.  
 Myrosin 293.

**N.**

Naphta 59.  
 Naphtalin 759.

Naphtalidin = Naphtylamin.  
 Naphtalingelb 767.  
 Naphtalinroth 765.  
 Naphtalsäure 770.  
 Naphtalizarin 769.  
 Naphtochinon 768.  
 Naphtoessäure 769:  
 Naphtole 766.  
 Naphtolorange 768.  
 Naphtylamin 764.  
 Narceïn 797.  
 Narcotin 796.  
 Nelkenöl 689.  
 Nelkensäure = Eugenol.  
 Neurin 324.  
 Nicotin 793.  
 Nicotinsäure 781.  
 Nigrosin = Azodiphenylblau.  
 Nitranilsäure 607.  
 Nitrile 294, 627.  
 Nitroaethane 92.  
 Nitroacetonitril 298.  
 Nitrobenzol 524.  
 Nitrococussäure 826.  
 Nitroform 97.  
 Nitromethan 98.  
 Nitroglycerin 435.  
 Nitrolsäuren 94, 95.  
 Nitroprussidverb. 282.  
 Nitrosoamine 154, 152, 539.  
 Nitrosophenol 590.  
 Nitrosoverbindungen 91, 198,  
 266, 398, 528, 589.  
 Nitroverbindungen 91, 523.  
 Nonylsäure 224.  
 Noropiansäure 673.

**O.**

Octan 57.  
 Octylalkohol 121.  
 Octylsäuren 224.  
 Oelbildendes Gas 65.  
 Oele fette 237, 442.  
 „ aetherische 809.  
 „ trocknende 237.

Oelsäuren 228, 236.  
 Oelsüss 435.  
 Oenanthol 192.  
 Oenanthon 202.  
 Oenanthylalkohol 121.  
 Oenanthylsäure 224.  
 Olein 442.  
 Oleinsäure 236.  
 Olefine 60.  
 Olibanum 817.  
 Oliben 809.  
 Olivin 823.  
 Opiansäure 673.  
 Opium 794.  
 Orcein 608.  
 Orcin 607.  
 Oreoselon 823.  
 Orseille 608.  
 Orsellinsäure 663.  
 Orthoameisensäure-ester 433.  
 Orthokohlensäure-ester 455.  
 Oxalaethylin 396.  
 Oxalan 420.  
 Oxalantin 425.  
 Oxalmethylin 396.  
 Oxalsäure 392.  
 Oxalursäure 419.  
 Oxalylharnstoff 418.  
 Oxamäthan 396.  
 Oxamid 395.  
 Oxaminsäure 396.  
 Oxanilsäure 543.  
 Oxanthranol 747.  
 Oxatolylsäure 742.  
 Oxindol 692.  
 Oxyaethylenbasen 323.  
 Oxybenzoësäure 653.  
 Oxycumarin 689.  
 Oxycinchomeronsäure 782.  
 Oxychrysin 756.  
 Oxyglutarsäure 450.  
 Oxymaleinsäure 452.  
 Oxymalonsäure 446.  
 Oxyneurin 324.  
 Oxyphensäure 602.  
 Oxypikrinsäure 604.

Oxysäuren 329, 650.  
 Oxytetraldin 194.  
 Oxyvitinsäure 672.  
 Ozokerit 60.

**P.**

Päonin 730.  
 Palmitin 442.  
 Palmitinsäure 226.  
 Palmitolsäure 240.  
 Papaverin 797.  
 Parabansäure 418.  
 Paraconiin 191, 793.  
 Paraconsäure 450.  
 Paracyan 276.  
 Paraffin 55, 60.  
 Paraldehyd 188.  
 Param 302.  
 Paramid 676.  
 Parietinsäure s. Chrysophans.  
 Parvolin 777.  
 Patchouli-campher 813.  
 Pectin 827.  
 Pelargonsäure 224.  
 Pentane 56.  
 Pepsin 839.  
 Peptone 834.  
 Perubalsam 634.  
 Petroleum 59.  
 Peucedanin 823.  
 Pfeffermünzöl 813.  
 Phaseomannit = Inosit.  
 Phenanthren 770.  
 Phenetol 587.  
 Phenolaether 587.  
 Phenochinon 607.  
 Phenole 581, 585.  
 Phenolphthalein 734.  
 Phenolsulfosäuren 596.  
 Phenose 612.  
 Phenylacetylen 678.  
 Phenylbenzoësäure 703.  
 Phenylcarbylamin 545.  
 Phenylenbraun 571.  
 Phenylendiamin 555.

- Phenyllessigsäure 644.  
 Phenylglycerinsäure 664.  
 Phenylglycerin 618.  
 Phenylglycidsäure 658.  
 Phenylglycolsäure 655.  
 Phenylguanidin 551.  
 Phenylharnstoff 544.  
 Phenylmilchsäure 658.  
 Phenylphosphin 553.  
 Phenylpropiolsäure 684.  
 Phenylsenföf 546.  
 Phenylsulfon 578.  
 Phenylsulfid 587.  
 Phenylthiohydantoïn 550.  
 Phenyltolyl 706.  
 Phloramin 611.  
 Phlorethin 820.  
 Phloretinsäure 657.  
 Phloridzin 820.  
 Phloroglucin 611.  
 Phlorol 599.  
 Phloron 610.  
 Phönicinschwefelsäure 698.  
 Phoron 199.  
 Phosgen 361.  
 Phospenylchlorid 553.  
 Phospenylsäure 553.  
 Phosphin 721.  
 Phosphine 157, 553.  
 Phosphinsäuren 147.  
 Phosphosäuren 146.  
 Phrenitsäure 675.  
 Phtaleïne 733.  
 Phtalanil 543.  
 Phtalid 655, 731.  
 Phtalgrün 736.  
 Phtaline 734.  
 Phtalidine 747.  
 Phtalideïne 747.  
 Phtalophenon 732.  
 Phtalsäure 669.  
 Phtalylalkohol 615.  
 Phtalylelessigsäure 649.  
 Phycit 455.  
 Physostigmin 804.  
 Picen 775.  
 Picolin 779.  
 Picolinsäure 781.  
 Pikramid 537.  
 Pikraminsäure 596.  
 Pikrinsäure 592.  
 Pikrocycaminsäure 594.  
 Pikroerythrin 663.  
 Pikrotoxin 823.  
 Pimarsäure 816.  
 Pimelinsäure 410.  
 Pinakone 196, 320, 740.  
 Pinakolin 196, 201, 740.  
 Pinakolyalkohol 120.  
 Pinit 464.  
 Piperidin 791.  
 Piperin 795.  
 Piperinsäure 690.  
 Piperonal 625.  
 Piperonylalkohol 617.  
 Piperonylsäure 662.  
 Pittakal 730.  
 Pivalinsäure = Trimethylelessigs.  
 Plumbaethyle s. Bleiaethyle.  
 Polymerisation 64, 185.  
 Polyglycole 315.  
 Populin 617.  
 Porrissäure = Euxanthinsäure.  
 Propan 56.  
 Propargylalkohol 124.  
 Propiolsäure 239.  
 Propion 201.  
 Propionitril 296.  
 Propionsäure 216.  
 Propionylpropionsäure 271.  
 Propiophenon 627.  
 Propylalkohole 114.  
 Propylen 65, 86.  
 Propylidenchlorid 85.  
 Propenylcarbonsäure 453.  
 Protagon 839.  
 Proteinstoffe 834.  
 Protocatechualdehyd 624.  
 Protocatechusäure 661.  
 Pseudocumol 512.  
 Pseudonitrole 96.  
 Pseudopurpurin 758.

Ptyalin 839.  
 Pulvinsäure 742.  
 Purrée 824.  
 Purpur 608.  
 Purpurin 755.  
 Purpuroxanthin 753.  
 Purpursäure 426.  
 Pyren 774.  
 Pyridin 775, 778.  
 Pyridincarbonsäure 782.  
 Pyro- siehe auch Brenz.  
 Pyrocatechin 602.  
 Pyrocomensäure 455.  
 Pyrogallol 610.  
 Pyrogallussäure 610.  
 Pyroguajacin 817.  
 Pyromellithsäure 674.  
 Pyroschleimsäure 489.  
 Pyrotritarsäure 270.  
 Pyroxylin 486.  
 Pyrrol 491.  
 Pyrrolcarboxylsäure 493.  
 Pyvuril 420.

**Q.**

Quartenylsäure 233.  
 Quecksilberaethyl 175.  
 Quecksilberdiphenyl 553.  
 Quercetin 821.  
 Quercit 463.  
 Quercitrin 821.

**R.**

Radicale 1, 30, 243.  
 Rautenöl 202.  
 Resorcin 603.  
 Resoreylsäure 660.  
 Reten 775.  
 Resisten 775.  
 Resorcinphtaleïn 735.  
 Rhamnetin 821.  
 Rheinsäure = Chrysophans.  
 Rhodanverbindungen 289, 291.  
 Rhodeoretin = Convolvulin.

Ricinusölsäure 238.  
 Roccellsäure 411.  
 Römisch-Camillenöl 234.  
 Römisch-Kümmelöl 600.  
 Rohrzucker 479.  
 Rosanilin 722, 723.  
 Rosanilinblau 726.  
 Rosolsäure 730.  
 Rubeanwasserstoff 276.  
 Ruberythrinssäure 750.  
 Rubin 726.  
 Rubidin 777.  
 Rüböl 237.  
 Rufigallussäure 665, 756.  
 Rufopin 756.  
 Rufol 747.  
 Rutin 821.

**S.**

Safflor 824.  
 Saffranin 569, 572.  
 Saccharate 473.  
 Saccharin 467.  
 Salicin 616.  
 Salicylaldehyd 622.  
 Salicylige Säure 622.  
 Salicylsäure 651.  
 Saligenin 616.  
 Santalin 825.  
 Santonin 823.  
 Santonsäure 823.  
 Saponin 821.  
 Sarkin 429.  
 Sarkosin 358.  
 Säuren 202, 629.  
 Säuregelb 571.  
 Scatol 692.  
 Schererit 775.  
 Schellack 817.  
 Schiessbaumwolle 486.  
 Schleimsäure 468.  
 Schwefelallyl 133.  
 Schwefelaether = Aethylaether.  
 Schwefelkohlenstoff 364.  
 Schweinfurter Grün 213.

Sebacinsäure 411.  
 Seignettesalz 458.  
 Seifen 225.  
 Senföle 292, 546.  
 Sericin 832.  
 Serin 445.  
 Siliciumaethyle 168.  
 Silicobenzoësäure 553.  
 Siliconylalkohol 168.  
 Silicopropionsäure 169.  
 Sinapin 803.  
 Sinapinsäure 803.  
 Sinapolin 377.  
 Sinkalin = Cholin.  
 Sinnamin 302.  
 Solanin 804.  
 Solaröl 60.  
 Sorbin 478.  
 Sorbinsäure 239.  
 Sorbit 466.  
 Spartein 794.  
 Spermacet = Wallrath.  
 Stannaethyle 177.  
 Stärke 482.  
 Stearin 442.  
 Stearinsäure 227.  
 Stearolsäure 240.  
 Stibaethyle 166.  
 Stilben 737.  
 Stibine 166.  
 Storax 681.  
 Strychnin 800.  
 Stycerin 618.  
 Styphinsäure 604.  
 Styrax flüssiger s. Storax.  
 Styrax benzoïn 633.  
 Styracin 682.  
 Styrol 677.  
 Styrolenalkohol 615.  
 Styron 679.  
 Styrylalkohol 679.  
 Suberon 410.  
 Suberinsäure 410.  
 Succinylbernsteinsäureester 271.  
 Succinimid 402.  
 Sulfanilsäure 679.

Sulfcarbamid 381.  
 Sulfcarbanil 546.  
 Sulfcarbaminsäure 372.  
 Sulfcarbanilid 548.  
 Sulfharnstoff 381.  
 Sulfhydantoïne 383.  
 Sulfine 134.  
 Sulfinsäuren 133, 575.  
 Sulfkohensäuren 366, 368.  
 Sulfoxyde 131.  
 Sulfone 131, 575.  
 Sulfobenzid 578.  
 Sulfoessigsäure 258.  
 Sulfosäuren 143, 257, 575.  
 Sulfurethane 372.  
 Sumpfgas 55.  
 Sycocerylalkohol 615.  
 Sylvinsäure.  
 Syntonin 837.

**T.**

Tannin 666.  
 Tartramid 459.  
 Tartrelsäure 458.  
 Tartronsäure 446.  
 Tartronylharnstoff 423.  
 Taurin 327.  
 Taurocholsäure 828.  
 Teraconsäure 417.  
 Teracrylsäure 236.  
 Tereben 805, 808.  
 Terebinsäure 451.  
 Terephtalsäure 671.  
 Terpene 804.  
 Terpentinöl 805.  
 Terpenylsäure 451.  
 Terpin 807.  
 Terpinol 807.  
 Tetrazokörper 569.  
 Tetraphenylaethan 742.  
 Tetrol 487.  
 Tetrolsäure 239.  
 Thebaïn 797.  
 Thein 430.  
 Theobromsäure 228.

Theobromin 429.  
 Thiacetsäure 246.  
 Thialdin 191.  
 Thioaether 129.  
 Thiocarbaminsäure 372.  
 Thiohydantoïne 383, 550.  
 Thioamide 255.  
 Thiocymol 600.  
 Thiocyansäure 289, 291.  
 Thioharnstoff 381.  
 Thiokohlensäuren 365, 368.  
 Thionursäure 422.  
 Thiosäuren 245.  
 Thiosinamin 383.  
 Thymen 809.  
 Thymochinon 610.  
 Thiourethane 371, 547.  
 Thymoöl 610.  
 Thymol 600.  
 Tiglinsäure 235.  
 Tolan 737.  
 Tolubalsam 634.  
 Toluchinon 610.  
 Toluidine 554.  
 Tolunitril 628.  
 Toluol 509.  
 Toluylaldehyd 621.  
 Toluylen 737.  
 Toluylenblau 728.  
 Toluylenhydrat 740.  
 Toluylenglycole 738.  
 Toluylsäuren 643.  
 Tolyalkohole 614.  
 Tolylenalkohol 615.  
 Traubensäure 459.  
 Traubenzucker 474.  
 Trehalose = Mycose.  
 Triacetonamin 200.  
 Tribromhydrin = Allyltribro-  
 mid.  
 Tricarballylsäure 453.  
 Tridecylsäure 226.  
 Trimellithsäure 674.  
 Trimesinsäure 673.  
 Trimethylamin 154.  
 Trimethylcarbinol 117.

Trimethylen 86.  
 Trimethylelessigsäure 223.  
 Trinitroacetonitril 299.  
 Trioxymethylen 186.  
 Triphenylamin 541.  
 Triphenylbenzol 706.  
 Triphenylcarbinol 717.  
 Triphenylmethan 716.  
 Tropasäure 658.  
 Tropäoline 569.  
 Tropeïne 802.  
 Tropin 802.  
 Tyrosin 658.

**U.**

Umbelliferon 689.  
 Umbellsäure 689.  
 Umlagerung, moleculare 78.  
 Undecylensäure 236.  
 Undecylsäure 226.  
 Undecolsäure 240.  
 Uramidobenzoësäure 636.  
 Uramil 422.  
 Ureide 378, 418.  
 Urethane 369, 370, 545.  
 Uvitoninsäure 783.  
 Uvinsäure 270.  
 Uvitinsäure 671.

**V.**

Valeraldehyd 192.  
 Valeriansäuren 221.  
 Valeritrin 192, 793.  
 Valeridin 192, 793.  
 Valerolacton 351.  
 Valerylen 72.  
 Valylen 72.  
 Vanillin 624.  
 Vanillinalkohol 617.  
 Vanillinsäure 661.  
 Vaseline 60.  
 Veratrin 801.  
 Veratrumsäure 661.  
 Veratol 603.  
 Verseifung 136, 207.

Victoriaorange 598.  
 Vinyl 80.  
 Vinylaethylaether 129.  
 Vinylalkohol 122.  
 Violursäure 422.  
 Viridin 541.  
 Vitellin 836.  
 Vulcanöl 59.  
 Vulpinsäure 742.

**W.**

Wachs 251.  
 Wallrath 251.  
 Weinsäure 456.  
 Weinstein 458.  
 Wintergrünöl 651.  
 Wismuthaethyle 179.

**X.**

Xanthochinsäure 787.

Xanthin 429.  
 Xanthogensäuren 366.  
 Xanthorammin 821.  
 Xeronsäure 417.  
 Xylenole 599.  
 Xylidin = Amidoxylo.  
 Xylidinsäure 672.  
 Xylole 510.  
 Xylylsäuren 645.

**Z.**

Zimmtaldehyd 679.  
 Zimmtalkohol 679.  
 Zimmtöl 679.  
 Zimmtsäure 681.  
 Zinkaethyl 172.  
 Zinnaethyle 177.  
 Zucker 479.  
 Zuckersäure 467.











